COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 JUIN 1901.

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Recherches sur les équilibres chimiques. — Formation des phosphates insolubles par double décomposition : Phosphate de soude bibasique et azotate d'argent;* par M. **Berthelot**.

« Le changement de neutralité des dissolutions salines, par l'effet des doubles décompositions avec formation de sels insolubles, est surtout frappant lorsqu'on opère avec les phosphates, spécialement avec le phosphate de soude bibasique à réaction alcaline, dont le mélange aux sels neutres, terreux et métalliques, donne naissance à des liqueurs acides. Cette variation de neutralité a été constatée depuis trois quarts de siècle environ, et ses conséquences physiologiques ont été particulièrement signalées par Liebig; elles sont fort importantes en urologie. Mais les réactions suscep-

tibles de produire une semblable variation offrent une complexité qui n'avait pas été soupçonnée tout d'abord et dont l'étude présente un grand intérêt pour la théorie des équilibres chimiques. Il importe à cet égard de préciser rigoureusement et par expérience certains cas individuels bien définis, au lieu de demeurer dans la généralité vague des équations algébriques.

» J'ai déjà mis en évidence l'influence des degrés de saturation multiples que peut affecter l'acide phosphorique dans les phosphates insolubles, dont la composition varie depuis la bibasicité jusqu'à la quadribasicité.

» L'influence des sels doubles n'est pas moins importante, comme le prouvent les changements successifs des phosphates barytiques et analogues, depuis l'état de phosphates à une seule base, amorphes ou cristallisés, jusqu'à celui des phosphates à deux bases, barytosodiques, étudiés par M. Joly, et qui représentent dans certaines conditions le degré ultime de la transformation, conformément au principe du travail maximum ([1]).

» Je me propose de montrer aujourd'hui qu'il existe des complications du même ordre, quoique d'un caractère un peu différent, dans la double décomposition, réputée typique jusqu'à présent, entre le phosphate bisodique et l'azotate d'argent.

» Le phosphate monosodique ne donne point naissance à un précipité; tandis que le phosphate trisodique précipite régulièrement du phosphate triargentique : il n'y a donc pas lieu de les examiner.

» J'ai opéré avec trois systèmes, dans lesquels les proportions relative étaient les suivantes :

» Pour 1 molécule de phosphate bibasique ($PO^4Na^2H = 8^{lit}$); 1, 2 et 3 molécules d'azotate d'argent ($AzO^3Ag = 4^{lit}$).

1° $PO^4Na^2H + AzO^3Ag$.

» La précipitation a été faite à froid et le mélange aussi rapide que possible.

» La liqueur filtrée est *acide* à la phénolphtaléine. Elle exige $\frac{1}{3}$ NaOH (un tiers d'équivalent) pour être neutralisée, opération qui ne donne lieu à aucun précipité permanent.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XI, p. 355 et 356; 1887.

» La même liqueur filtrée est *alcaline* au méthylorange et au tournesol. Elle exige $\frac{1}{3}$HCl, ou plus exactement 0,34 HCl pour être neutralisée en présence du méthylorange, nouvelle opération qui ne donne pas lieu davantage à aucun précipité.

» Avec le tournesol, le virage est incertain.

» Rappelons que le phosphate bisodique est neutre à la phtaléine et basique (un seul équivalent) au méthylorange. La liqueur filtrée a donc gagné $\frac{2}{3}$ d'équivalent acide, estimé par le méthylorange; tandis qu'elle a perdu au contraire $\frac{2}{3}$ d'équivalent alcalin, estimé par la phtaléine.

» Ces résultats s'accordent sensiblement avec l'équation

$$3\,AzO^2Ag + 3\,PO^4Na^2H = 3\,AzO^3Na + PO^4Ag^3 + PO^4Na^2H + PO^4NaH^2\,;$$

équation d'après laquelle, en opérant avec une molécule dudit phosphate, la liqueur filtrée doit exiger un tiers d'équivalent alcalin (soude) pour être neutralisée vis-à-vis de la phtaléine : le point neutre répondrait alors à PO^4Na^2H. La liqueur exigerait au contraire, d'après la même équation, un tiers d'équivalent acide (HCl) pour être neutralisée vis-à-vis du méthylorange : le point neutre répondant cette fois à PO^4NaH^2.

» La précipitation totale de l'argent, telle qu'elle a été observée, est également conforme.

» Cependant, malgré ces contrôles apparents, l'équation n'est qu'approximative. En effet, en poussant plus loin les vérifications, j'ai constaté que le précipité n'est pas constitué par du phosphate d'argent tribasique pur; mais il renferme en outre une petite quantité de phosphate de soude monobasique excédante, entraîné ou combiné avec le phosphate triargentique.

» I. Ce précipité ayant été recueilli, lavé et bien égoutté à froid, a présenté la composition suivante :

Ag	76,12
P	7,68
Na	0,25
Excès ($O + H^2O$)	15,95

» Aucune trace d'acide azotique n'existait dans le précipité, d'après un essai spécial.

» II. Dans l'opération précédente, les lavages ont été prolongés seulement jusqu'à un terme où le phosphate commençait à s'émulsionner et à

passer à travers le filtre. L'absence d'azotate dans le précipité prouve d'ailleurs qu'ils avaient été suffisants, dans les conditions de nos essais.

» Cependant on a cru devoir répéter l'expérience, en prolongeant les lavages et recueillant dans un vase à précipité le liquide émulsionné, contenant un peu de phosphate argentique.

» On l'a laissé reposer pendant 24 heures : ce qui a permis de séparer par décantation le sel émulsionné et de le recueillir sur un second filtre.

» Les poids respectifs du précipité lavé, retenu sur le premier filtre, et de la matière émulsionnée, récoltée sur le second filtre, ont été trouvés, dans deux essais :

1..................	$0^{gr},6155$	et	0,0468
2..................	$0^{gr},6302$	et	0,0376

» On a analysé séparément le précipité du premier filtre (*a*), soit 0,6155 et 0,6302, et le précipité (*b*) du second filtre (émulsion), soit 0,0468 et 0,0376, ce qui a donné :

	(*a*)	(*b*)
Ag....................	76,07	76,6
P.....................	7,69	7,5
Na....................	0,18	

» Absence complète d'acide azotique dans les deux précipités (*a*) et (*b*).

» On voit que le précipité (*a*) a fourni les mêmes résultats sensiblement que dans la première opération. Quant au précipité (*b*), son poids, beaucoup plus faible que celui du précipité (*a*), permet d'affirmer seulement que sa composition n'en diffère pas au delà des limites d'erreur.

» Or, circonstance remarquable, ces résultats analytiques ne répondent pas exactement à un phosphate triargentique, PO^4Ag^3, lequel exigerait

Ag..................................	77,33
P..................................	7,39
O..................................	15,28

sans aucune trace de sodium.

» En comparant ces nombres, on voit que le phosphore est en excès atomique sensible par rapport à l'argent, et cependant on a constaté que l'argent mis en réaction avait été complètement précipité : d'où résulte cette conséquence nécessaire que le précipité contient une certaine dose d'acide phosphorique excédant, conséquence confirmée par la présence d'une certaine dose de sodium.

» D'après les doses observées du phosphore, de l'argent et du sodium, les rapports atomiques répondant aux analyses sont les suivants :

$$PO^4 Ag^{2,85} Na^{0,05} H^{0,10},$$

soit

Ag	76,16
P	7,68
Na	0,28
O + H	15,88

c'est-à-dire, en tenant compte de la précipitation totale de l'argent, les rapports empiriques

$$19 PO^4 Ag^3 + PO^4 Na H^2;$$

ou plutôt, d'après ce fait que la limite de saturation a été définie par la phtaléine, c'est-à-dire par la bibasicité de l'acide phosphorique,

$$18 PO^4 Ag^3 + PO^4 Ag^2 H + PO^4 Na Ag H.$$

» Remarquons d'ailleurs que la dose de phosphate de soude observée dans le précipité surpasse de beaucoup celle qui aurait pu répondre à quelque trace d'eau mère retenue dans ce précipité, même lors de la séparation du produit analysé d'abord; et, *a fortiori*, dans le cas du produit qui a subi des lavages beaucoup plus prolongés.

» D'ailleurs, si la soude avait été simplement fournie par une eau mère retenue, elle aurait dû renfermer une dose sensible d'azotate de soude, composé dont une recherche soignée n'a révélé aucune trace.

» L'existence de semblables sels accessoires, dans la plupart des précipités, est bien connue des chimistes : c'est l'une des difficultés que l'on rencontre au cours des analyses très exactes. On l'attribuait autrefois à ce que l'on appelait les *affinités capillaires*. Mais elle paraît résulter en réalité de la formation de certains sels doubles et composés secondaires, dissociables par l'action de l'eau et qui servent de pivots aux équilibres, surtout aux phénomènes désignés autrefois sous le nom de *catalytiques*. Leur rôle n'est pas douteux; mais la proportion en est assez faible, d'ailleurs, pour ne guère être sensible aux essais alcalimétriques.

» Ces sels doubles, déjà dissociés partiellement par l'eau froide, le sont plus facilement encore sous l'influence de la chaleur. C'est ce que j'ai vérifié par l'analyse suivante, exécutée sur un précipité obtenu dans une

liqueur chaude, maintenu ensuite pendant deux heures au bain-marie en présence de son eau mère, lavé enfin à l'eau chaude. Dans ce cas, il n'y a pas émulsion, et l'on a trouvé :

Ag	77,21
P	7,59
Na	0,08
O + H	15,12

Pas d'azotate.

» Ces nombres sont beaucoup plus voisins de ceux du phosphate triargentique pur. Cependant il y a encore un léger excès de phosphore et une dose sensible de sodium. Le sel double n'était donc pas complètement dissocié, même dans ces conditions.

2° $PO^4Na^2H + 2AzO^3Ag$

» Précipitation à froid.

» La liqueur filtrée est acide à la phtaléine et au méthylorange. Estimé par la soude, le titre acide, avec le méthylorange, répond à $\frac{1}{3}$ NaOH;

» Avec la phtaléine, à $\frac{2}{3}$ NaOH.

» Si l'on envisageait uniquement ces deux déterminations, il en résulterait que la liqueur se comporterait comme contenant $\frac{1}{3}$ de molécule PO^4H^3 d'acide phosphorique libre (ou un mélange équivalent de cet acide avec l'acide azotique, se faisant équilibre vis-à-vis de l'alcali); ce qui répondrait à l'équation suivante :

$$2AzO^3Ag + PO^4Na^2H = 2AzO^3Na + \frac{2}{3}PO^4Ag^3 + \frac{1}{3}PO^4H^3,$$

c'est-à-dire

$$6AzO^3Ag + 3PO^4Na^2H = 6AzO^3Na + 2PO^4Ag^3 + PO^4H^3;$$

la perte d'acidité éprouvée par le phosphate de soude étant de deux unités équivalentes sur trois, vis-à-vis du méthylorange, et de deux unités sur six, vis-à-vis de la phtaléine.

» Cette perte d'acidité est réelle; mais l'interprétation donnée par la formule ci-dessus n'est pas exacte, attendu que le phosphate d'argent exprimé par la formule ne se retrouve pas entièrement dans le précipité.

» En réalité, l'argent est partagé entre le précipité et la liqueur, une

portion existant dans cette dernière à l'état de phosphate acide d'argent. En effet, lorsqu'on verse dans la liqueur de la soude jusqu'à la limite indiquée par le virage de la phtaléine, cet alcali donne lieu à un nouveau précipité de phosphate, qui contient le reste de l'argent.

» On peut ainsi doser l'argent resté dissous. Mais, pour plus de rigueur, j'ai préféré précipiter cet argent sous forme de chlorure que l'on a pesé; ce que l'on réalise par l'addition d'une dose connue d'acide chlorhydrique. On a titré ensuite par les colorants la liqueur filtrée, de façon à y déterminer l'acide phosphorique. En opérant ainsi, à partir du système initial $PO^4Na^2H + 2AzO^3Ag$, et en ajoutant après la première filtration 1 équivalent de HCl, on a trouvé: Ag resté dissous, $0^{éq},37$.

» Puis la liqueur filtrée une seconde fois, titrée par la soude, a donné

Titre acide :	Estimé au méthylorange.........	$1^{éq},12$
»	Estimé à la phtaléine............	$1^{éq},57$

» La différence de ces deux chiffres indique $0^{mol},45\ PO^4H^3$ dans cette dernière liqueur.

» Ce résultat a été contrôlé en dosant à l'état de pyrophosphate magnésien l'acide phosphorique resté dans la liqueur finale. On a trouvé ainsi un poids correspondant à $0^{mol},46\ PO^4H^3$.

» D'après ces données, l'équation de la réaction rectifiée sera

$$2AzO^3Ag + PO^4Na^2H = 2AzO^3Na + 0,543\,PO^4Ag^3 \text{ précipité} + 0,37\,PO^4AgH^2 + 0,087\,PO^4H^3.$$

» Après précipitation par un équivalent HCl, le titre acide aurait dû être

		Différence
Au méthylorange..........	$0,46 + 0,63 = 1,09$	$0,46\,POH^3$
A la phtaléine............	$0,92 + 0,63 = 1,55$	

ce qui concorde suffisamment, étant données les limites d'erreur du dosage par les colorants dans des systèmes complexes.

» L'acide azotique a été supposé ici entièrement neutralisé. Il serait plus exact d'admettre une équation dérivée de la précédente, en représentant l'équilibre entre l'acide azotique et l'acide phosphorique, regardés tous deux comme monovalents, et opposés dans la liqueur aux deux bases présentes, la soude et l'oxyde d'argent.

» Cependant le phénomène est en réalité plus compliqué que ne l'indiquent les données déduites des virages de colorants. Pour en prendre une

idée exacte, il est nécessaire de faire l'analyse des précipités obtenus dans les deux périodes successives de l'opération, c'est-à-dire après le simple mélange de dissolutions et après l'addition de la soude dans la liqueur filtrée.

	Premier précipité.	Second précipité.
Ag..	76,51	75,55
P..............	7,56	7,60
Na............	0,19	0,40
O + H..........	15,74	16,45

» On voit que dans ce cas, comme dans le précédent, les précipitations étant opérées à froid, le précipité retient de la soude, et que le phosphore est en excès par rapport à l'argent.

» Les rapports atomiques calculés d'après les chiffres des analyses, sont les suivants :

Premier précipité.	Second précipité.
$PO^4Ag^{2,91}Na^{0,03}H^{0,06}$,	$PO^4Ag^{2,79}Na^{0,07}H^{0,14}$.

	Calculé.	Calculé.
Ag.............	76,63	75,63
P..............	7,57	7,79
Na.............	0,17	0,40
	15,63	16,58

c'est-à-dire

$$PO^4Ag^3 + \tfrac{1}{37}PO^4NaH^2; \quad PO^4Ag^3 + \tfrac{1}{14}PO^4NaH^2$$

ou plutôt pour le premier précipité :

$$36\,PO^4Ag^3 + PO^4Ag^2H + PO^4AgNaH$$

ou plutôt pour le second précipité :

$$13\,PO^4Ag^2 + PO^4Ag^2H + PO^4NaAgH.$$

3° $PO^4Na^2H + 3\,AzO^3Ag$.

» Précipitation à froid.

» La liqueur filtrée est acide aux colorants, méthylorange et phtaléine. Par la soude, elle fournit avec les deux le même titre acide, soit un équivalent ; ce qui indique qu'il y reste uniquement des acides jouant un rôle monovalent. La formule simple qui se présente à première vue est la suivante :

$$PO^4Na^2H + 3\,AzO^3Ag = PO^4Ag^3 + 2\,AzO^3Na + AzO^3H.$$

» Mais, de même que ci-dessus, cette formule est inexacte, la soude donnant lieu dans la liqueur à un précipité jaune de phosphate d'argent. Il s'agit donc en réalité, pour une fraction de l'acide phosphorique initial, d'un certain équilibre entre les deux acides azotique et phosphorique, opposés aux deux bases, soude et argent.

» Pour doser l'argent dissous, on a repris la liqueur filtrée, aussitôt après le mélange, on y a ajouté deux équivalents d'acide chlorhydrique $2HCl$; on a filtré de nouveau, puis titré la liqueur. Celle-ci a indiqué, par la soude,

		Différence.
Avec le méthylorange....................	$2^{éq},24$ acide	0,39.
Avec la phtaléine......................	$2^{éq},63$ acide	

» La différence représente $0^{mol},39$ d'acide phosphorique PO^4H^3, contenu dans la liqueur. Ce chiffre a été contrôlé par un dosage direct par pesées de pyrophosphate magnésien, lequel a fourni en effet la valeur

$$0^{mol},39PO^4H^3.$$

» D'autre part, le poids de l'argent précipité, au moment du mélange avec $2HCl$, répond à $1^{éq},19$. La première précipitation a donc séparé $1,81Ag$, c'est-à-dire $0,603PO^4Ag^3$. Il restait, par conséquent, à l'état dissous : $0,397PO^4H^3$; ce qui concorde avec les dosages précédents, indiquant 0,39.

» De là résulte l'équation rectifiée

$$\begin{aligned} &AzO^3Ag + PO^4Na^2H \\ &\quad = 2AzO^3Na + 0,779AzO^3Ag \\ &\qquad + 0,221AzO^3H + 0,603PO^4Ag^3 \text{ précipité} + 0,397PO^4AgH^2, \end{aligned}$$

ou plus exactement une équation dérivée de celle-là et représentant l'équilibre entre les deux acides opposés aux deux bases dans la liqueur.

» Si l'on ajoute dans cette même liqueur $2HCl$, cela précipite, d'après l'équation : $1,18Ag$, en laissant $0,82HCl$ libre. Le titre acide résultant

Mesuré au méthylorange, représente.......	$2^{éq},22$	$0,40PO^4H^3$.
Mesuré à la phtaléine, représente.........	$2^{éq},62$	

» Entre les trois cas examinés dans le présent Mémoire, le cas actuel est le seul où nous soyons obligés d'admettre l'existence d'une certaine dose d'acide azotique libre, même en dehors de l'existence, peu contestable

d'ailleurs en toute circonstance, d'un certain partage des bases entre les deux acides.

» Mais il convient d'approfondir davantage et d'examiner la composition réelle des deux précipités formés, tant au moment du mélange primitif que lors de l'addition de la soude, jusqu'à virage de la phtaléine, à la première liqueur filtrée.

» On a trouvé :

	Premier précipité.	Second précipité.
Ag.............	77,10	77,05
P..............	7,46	7,46
Na.............	0,04	0,03
	15,40	15,46

» Il n'y a pas trace d'azotate dans aucun des deux.

» Après la seconde précipitation, la liqueur ne contenait plus trace d'acide phosphorique.

» Les deux chiffres observés sont très voisins du phosphate triargentique pur, lequel exige :

Ag............................	77,33
P.............................	7,39
Na............................	0,00
	15,28

» Cependant il y a encore ici une trace de sel double argentosodique dans les précipités. Mais la dose en est si faible et l'écart avec le phosphate triargentique si minime qu'il ne paraît pas utile d'en faire l'objet d'un calcul particulier. Je me borne ici à dire que les poids réunis des deux précipités ont été déterminés dans une expérience : ils s'élevaient à $2^{gr},084$; le calcul indiquait 2,065. Il y avait donc réellement un léger excès, attribuable à la précipitation des phosphates sodique et argentique bibasiques.

» En résumé, en opérant à froid, la précipitation totale de l'argent sous forme de phosphate, dans la réaction du phosphate bisodique sur l'azotate d'argent, a eu lieu seulement lorsque les deux sels ont réagi à molécules égales, les deux tiers de l'acide phosphorique demeurant dissous sous forme de sels mono et bibasique.

» La précipitation totale de l'acide phosphorique sous la forme de phos-

phate argentique a eu lieu seulement lorsque l'on a employé 3 molécules d'azotate d'argent pour 1 molécule de phosphate bisodique, avec addition finale de soude, en dose équivalente à la neutralisation appréciée par la phtaléine.

» Dans tous les cas, le mélange initial donne lieu à des phénomènes d'équilibre entre les deux acides : d'où résulte, sauf dans le premier cas, la formation d'une certaine dose de phosphate argentique soluble.

» Enfin les précipités formés en présence d'un excès de phosphate contiennent, à côté du phosphate biargentique prédominant, une certaine dose de phosphates biargentique et argenticosodique, c'est-à-dire de *sels doubles, caractéristiques de l'état final du système,* comme il arrive dans la grande majorité des phénomènes d'équilibre chimique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur les éthers benzoylacétiques sodés.* Note de M. A. **Haller.**

« Le but de ces recherches était de préparer toute une série de nouvelles combinaisons à fonction alcoolique mixte, en faisant agir des molécules renfermant le groupement oxyde d'éthylène $R.CH - CHR'$ sur les dérivés

$$\begin{array}{c} R.CH - CHR' \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

sodés des corps de la forme $CH^2 \langle {}^{R}_{R'}$, comme les éthers maloniques, cyanacétiques, acétoacétiques, benzoylacétiques, l'acétylacétone, etc. MM. W. Traube et E. Lehmann [1] ayant publié, au cours de notre travail, une étude inspirée par la même idée, et consistant à condenser l'oxyde d'éthylène et l'épichlorhydrine avec les éthers malonique et acétoacétique sodés, nous nous bornons pour le moment, après entente avec ces savants, à poursuivre l'action de l'épichlorhydrine et de l'épibromhydrine sur quelques autres molécules, et en particulier sur les dérivés sodés des éthers benzoylacétiques, cyanacétiques et acétonedicarboniques, et sur quelques dicétones β. Quand on traite à froid une solution d'une molécule de benzoylacétate d'éthyle sodé dans l'alcool absolu, par une molécule d'épichlorhydrine, et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il se produit une

---

(1) *Ber. deut. chem. Ges.*, t. XXXIII, p. 720; 1899.

condensation avec dégagement de chaleur, et le liquide se prend peu à peu en une masse blanche et cristalline. La réaction est terminée au bout de trois ou quatre jours. Ce produit de condensation, sans doute constitué par un dérivé sodé d'un éther complexe n'est pas susceptible d'être isolé à l'état pur pour l'analyse. On le dissout dans l'eau, et on traite la solution par de l'acide chlorhydrique. Le précipité huileux qui se forme au début ne tarde pas à se solidifier. On le recueille, on le lave et le purifie par une série de cristallisations dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi de fines aiguilles fondant à 105°-106° [1], insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole.

» L'analyse de ce corps conduit à la formule $C^{12}H^{11}ClO^3$. La détermination de son poids moléculaire par la cryoscopie donne le chiffre 228, au lieu de 238,5 qu'exige le poids moléculaire calculé.

» Son mode de formation, sa solubilité dans les alcalis, l'étude de ses propriétés, nous font attribuer à ce composé la formule d'une cétolactone nouvelle, qui prend naissance à la suite des réactions suivantes :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} C^6H^5.CO.CHNa.COOC^2H^5 + \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH^2 - CH} - CH^2Cl \\ = C^6H^5.CO.\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle CH^2 - CHOH.CH^2Cl}{CNa} - COOC^2H^5 \end{array}\right.$$

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} C^6H^5.CO.\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle CH^2.CHOH.CH^2Cl}{CNa}.COOC^2H^5 + H^2O \\ = C^6H^5.CO.\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle CH^2.CHOH.CH^2Cl}{CH}.COONa + C^2H^5OH \end{array}\right.$$

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} C^6H^5.CO.\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle CH^2.CHOH.CH^2Cl}{CH}.COONa + HCl \\ = C^6H^5.CO - \underset{\displaystyle|\atop\displaystyle CH^2.CH - CH^2Cl}{CH}.CO\!\!>\!O\ (\text{CO et CH liés par O}) + NaCl + H^2O \end{array}\right.$$

» Si cette interprétation est exacte, on doit pouvoir obtenir le même composé en partant du benzoylacétate de méthyle. L'expérience a justifié

---

(1) Dans une très courte note préliminaire publiée dans le *Bulletin de la Société Chimique*, 3e série, t. XXI (1899), p. 564, le point de fusion de ce corps est donné par erreur à 85°.

ces prévisions. Les aiguilles isolées avaient même composition et même point de fusion que celles préparées avec le benzoylacétate d'éthyle.

» Nous avons enfin apporté une autre vérification à notre manière de voir, en substituant à l'épichlorhydrine le dérivé bromé correspondant. La réaction s'est effectuée de la même façon et a donné lieu à la formation du composé bromé $C^{12}H^{11}BrO^{3}$, qui cristallise en aiguilles fondant à 92°-93°. Ce dérivé se forme qu'on parte du benzoylacétate d'éthyle ou de son homologue méthyle.

» Les deux cétolactones

```
C⁶H⁵.CO.CH—CO                     C⁶H⁵.CO.CH — CO
        |       \                           |       \
        |        O                          |        O
        |       /                           |       /
      CH².CH — CH²Cl                      CH²—CH — CH²Br
```

peuvent donc être considérées comme des 2-*benzoyl*.4-*valérolactones*. 5-*chlorée* ou 5-*bromée*. La *phénylhydrazone* de la lactone chlorée, obtenue en chauffant le produit avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de soude fondu, a pour formule $C^{18}H^{16}ClAz^{2}O^{2}$ et fond entre 148° et 150°.

» *Action des alcalis sur la lactone chlorée*. — La potasse étendue et froide dissout la lactone en donnant vraisemblablement le sel de l'oxyacide; mais, quoi qu'on fasse, l'action de la base se porte sur le groupement chloré, car on constate la formation de chlorure alcalin. Aussi a-t-il été impossible de préparer le sel d'argent de l'oxyacide chloré.

» La solution alcaline, chauffée pendant quelques jours, puis acidulée par de l'acide chlorhydrique, donne lieu à un dégagement d'acide carbonique en même temps qu'il se précipite une huile qu'on extrait à l'éther. Cette liqueur, après avoir été débarrassée de l'éther, est soumise à l'action de la vapeur d'eau, qui entraîne une notable quantité d'acide benzoïque, qu'on a caractérisé par son point de fusion. La partie non volatile est traitée par l'eau bouillante, qui enlève une cétone-alcool qui cristallise par refroidissement en donnant un corps fondant à 90°-91°. Ce corps fournit avec la semi-carbazide une semi-carbazone dont le point de fusion est situé entre 153° et 154°. Le résidu, insoluble dans l'eau bouillante, est épuisé par l'éther, puis évaporé à sec et enfin traité à plusieurs reprises par l'alcool.

» La solution alcoolique abandonne par évaporation un sirop qu'on reprend de nouveau par de l'eau. La liqueur aqueuse, après avoir été lavée à plusieurs reprises avec de l'éther pour enlever des produits résineux,

est finalement saturée par de l'hydrate de baryte. Il se forme, dans ces conditions, un sel de baryte gommeux qu'il n'a pas été possible d'obtenir jusqu'à présent dans un état de pureté suffisante pour en faire l'analyse. Ce sel est sans doute du dioxyvalérate de baryte. Nous y reviendrons.

» L'ensemble des réactions dont il vient d'être question peut se traduire par les équations suivantes :

(1)
$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO.CH - CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad \rangle O \\ \qquad CH^2.CH - CH^2Cl \end{array} + KHO = \begin{array}{l} C^6H^5.CO.CH - CO\,OK \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH^2.CH^2OH.CH^2Cl, \end{array}$$

(2)
$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO.CH.CO\,OK \\ \qquad | \\ \quad CH^2.CH\,OH.CH^2Cl \end{array} + 2KHO$$
$$= \begin{array}{l} C^6H^5CO\;\; CH^2 \\ \qquad\;\; / \\ \quad CH^2.CH\,OH.CH^2OH \end{array} + CO^3K^2 + KCl$$

(3)
$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO.CH.CO\,OK \\ \qquad | \\ \quad CH^2.CH\,OH.CH^2Cl \end{array} + 2KHO$$
$$= C^6H^5.CO^2K + \begin{array}{l} CH^2 - CO\,OK \\ \;| \\ CH^2.CH\,OH.CH^2OH \end{array}$$

» Ces différentes équations montrent que, dans les conditions où l'on opère, l'acide cétone-alcool-chloré, tout en étant transformé en glycol, subit, et le dédoublement acide, et le dédoublement cétonique, comme le font tous les acides β-cétoniques qui sont à notre connaissance.

» La présence du cétoneglycol et de l'acide carbonique d'une part, celle de l'acide benzoïque et d'un acide gommeux d'autre part, justifient amplement cette manière de voir.

» Le cétoneglycol $C^{11}H^{14}O^3$ qui a été analysé ne peut avoir que la formule :

$$C^6H^5CO.\,CH^2.\,CH^2CH\,OH.\,CH^2OH,$$

ce qui en fait un 4 *benzoyl* 1. 2 *butanediol*.

» Sa semi-carbazone, dont il a été question et qui a été également analysée, aurait la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^5.\,C - CH^2.\,CH^2.\,CH\,OH.\,CH^2OH. \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad Az.\,AzH.\,CO.\,AzH^2. \end{array}$$

» Quant à l'acide glycol, il ne peut avoir que la formule représentée dans l'équation (3). Nous aurons d'ailleurs l'occasion d'y revenir.

» En résumé, ces premières expériences montrent :

» 1° Que les molécules qui renferment le groupement oxyde d'éthylène, comme l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine, s'additionnent directement, et à froid, avec les dérivés sodés des corps en $CH^2 \langle {\overline{R} \atop R'}$, R et R' étant des radicaux négatifs, et probablement aussi aux corps renfermant les complexes — CHNaCO — ou les complexes tautomères — CH = CONa — ;

» 2° Que dans le cas où l'on emploie les éthers β-cétoniques on obtient d'abord des céto-oxyacides halogénés qui, mis en liberté de leur sel de soude, se transforment en cétolactones halogénées de la forme

$$\begin{array}{l} R.\,CO.\,CH - CO \\ \quad\; | \qquad\qquad\;\; > O \\ \quad CH^2.\,CH - CH^2Cl\,; \end{array}$$

» 3° Que ces cétolactones halogénées sont susceptibles de donner naissance, sous l'influence des alcalis, à des cétoneglycols dont on ne connaît guère de représentants jusqu'alors, lesquels fourniront très aisément de nouvelles glycérines par réduction;

» 4° Que, dans ces mêmes conditions, les cétolactones peuvent aussi se dédoubler en un acide monobasique (acide benzoïque dans notre cas) et en un acide qui ne peut être qu'un acide glycol.

» Nous nous proposons de continuer l'étude de ces différents produits de condensation et de dédoublement, et de généraliser les réactions observées dans les limites où le champ d'étude que se sont réservé MM. Traube et Lehmann nous le permet.

» Des essais entrepris sur des corps renfermant les complexes $CH \begin{cases} R \\ R' \\ R'' \end{cases}$ ou $CH \langle {CAz \atop CO}$ comme le benzoylcyanacétate d'éthyle et le camphre cyané, n'ont pas conduit à des résultats jusqu'à présent, mais nous nous proposons de modifier les conditions de la condensation et espérons aussi réussir avec les cétones sodées, comme le camphre, la menthone, etc., sodés. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant dans la Section d'Anatomie et Zoologie, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. *Marion*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 37,

M. Maupas	obtient	. . . .	30 suffrages
M. Sauvage	»	. . . .	4 »
M. Pérez	»	. . . .	2 »

Il y a un bulletin blanc.

M. **Maupas**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Alfred Basin** adresse un résumé de ses différents Mémoires sur les aérostats.

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

M. **Hosden** adresse un Mémoire relatif à la direction des aérostats.

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** présente à l'Académie un Ouvrage de M. *Piero Giacosa*, de Turin, avec Atlas in-folio, Ouvrage ayant pour titre : *Magistri Salernitani nondum editi*. Aux Publications déjà connues des maîtres de l'*École de Salerne*, cet Ouvrage ajoute plusieurs Traités jusqu'ici inédits de divers auteurs salernitains, Ferrarius, Salernus, Johannes et quelques anonymes des XIe et XIIe siècles dont les écrits sont antérieurs ou contemporains du moine Constantin l'Africain, traducteur des Arabes.

L'Atlas reproduit en fac-similé plusieurs manuscrits, frontispices, dessins, opérations médico-chirurgicales, instruments, objets votifs, amulettes, etc.

ASTRONOMIE. — *Nébuleuses nouvelles, découvertes à l'Observatoire de Paris* ([1]) (*équatorial de la tour de l'Ouest*). Note de M. G. BIGOURDAN, communiquée par M. Lœwy.

Numéros.	Ascension droite. 1900,0	Déclinaison. 1900,0	Dates de la découverte, de la description. — Remarques.
	h m s	° ′	
372.	1.58.16	+30.20	1897 déc. 24. — Gr. 13,3. Assez stellaire, 10″ env. d'étendue, formée par une condensation demi-diffuse, un peu granuleuse, de 5″ de diamètre, entourée d'un peu de nébulosité.
373.	2.22.39	+30.58	1897 déc. 22. — Gr. 13,5. Objet de 25″ environ d'étendue, granuleux, qui est probablement un amas.
374.	3.12.11	+41. 0	1884 nov. 14. — Petit amas d'étoiles très faibles, parmi lesquelles il y a peut-être des traces de nébulosité.
375.	3.13.18	+41.11	1884 oct. 22. — Gr. 13,3-13,4. Néb. de 20″ de diamètre, avec petit noyau stellaire de gr. 13,4.
376.	3.59.12	—11.27	1897 déc. 16. — Gr. 13,2-13,3. Stellaire et de 5″ à 10″ d'étendue.
377.	4.25.57	+ 7.29	1899 janv. 8. — Gr. 13,3-13,4. Env. 25″ d'étendue et dans laquelle on distingue plusieurs étoiles; pourrait être un simple amas.
378.	4.26.55	— 4.54	1898 déc. 9. — Gr. 13,4-13,5. Très diffuse, parfois assez stellaire; 40″ env. d'étendue.
379.	4.42.32	— 2.54	1897 déc. 20. — Gr. 13,4. Objet un peu nébuleux, assez fortement stellaire.
380.	4.46.18	— 5. 0	1897 déc. 17. — Gr. 13,3. Assez stellaire, arrondie, 12″ environ de diamètre.
381.	4.52.55	+ 8. 5	1899 déc. 25, et 1900 mars 1. — Gr. 13,2-13,3. Petit amas arrondi de 30″ environ de diamètre.
382.	4.53.53	— 0.28	1885 janv. 16, et 1898 déc. 7. — Gr. 13,3. Étoile autour de laquelle on a soupçonné quelques traces de nébulosité.
383.	4.53.56	— 0.28	1885 janv. 16, et 1898 déc. 7. — Gr. 13,2-13,3. Étoile autour de laquelle on a soupçonné un peu de nébulosité.
384.	5.30.13	—23.36	1887 déc. 16, etc. — Gr. 13,4-13,5. Néb. de 30″ environ de diamètre dans laquelle on entrevoit deux étoiles distantes de 25″ à 30″.

([1]) Cette liste fait suite à celle de la page 1094 de ce Volume.

Numéros.	Ascension droite. 1900,0	Déclinaison. 1900,0	Dates de la découverte, de la description. — Remarques.
	h m s	° ′	
385.	5.31.10	+69.20	1891 déc. 22, etc. — Gr. 13,2-13,3. Néb. d'environ 1′,5 de diamètre; une étoile voisine 13,1, située à $p = 163°$, $d = 0′,7$, gêne pour apercevoir cette nébuleuse.
386.	6. 3.56	+20.26	1890 févr. 11. — Grande nébuleuse diffuse de 6′ à 7′ de diamètre.
387.	6.26.29	+44.46	1892 janv. 1. — Amas de 1′ de diamètre, d'aspect un peu nébuleux, mais dans lequel on distingue assez nettement les étoiles.
388.	6.26.48	+44.47	1892 janv. 1, et 1899 mars 5. — Gr. 13,5. Néb. de 30″ d'étendue, assez granuleuse; une étoile 13,3 est vers $p = 250°$, $d = 0′,8$.
389.	6.44.13	+33.34	1884 déc. 21, 1885 janv. 10, et 1897 mars 23. — Gr. 13,4. Étoile nébuleuse voisine de 2288 N.G.C.; une étoile 12 est vers $p = 340°$, $d = 1′$ environ.
390.	7.18.50	+72.10	1900 janv. 24. — Gr. 13,3-13,4. Néb. de 20″ d'étendue, un peu stellaire, assez granuleuse.
391.	7.48.50	+56.57	1900 janv. 24. — Gr. 13,4. Objet demi-nébuleux, demi-stellaire; une étoile 12,8 précède de 8ˢ et est plus boréale de 1′.
392.	7.53.33	+25.11	1899 mars 13. — Paraît être un amas de 30″ d'étendue, formé d'étoiles peu serrées.

Rectifications et remarques.

N.G.C.	Correction de N.G.C. Æ.	Correction de N.G.C. Décl.	Coordonnées pour 1900,0. Æ.	Coordonnées pour 1900,0. Décl.	Dates des observations.
	m s	′	h m s	° ′	
2211...	+0.43	»	6.14. 8	−18.30	1890 mars 9.
2243...	+0.14	»	6.25.59	−31.12	1891 mars 3.
2258...	−1. 0	»	6.34.46	+74.33	1891 déc. 22.
2303...	+0.11	»	6.48.57	+45.38	1891 janv. 9.
2315...	−0.10	»	6.54.48	+50.44	1885 nov. 15.
2321...	+0.11	»	6.58.14	+50.56	1885 nov. 15.
2322...	−0.13	»	6.58.16	+50.40	1885 nov. 15.
5459...	+0.15	»	14. 0. 8	+13.36	1894 mai 26.
5477...	−0.20	»	14. 1.58	+54.56	1887 juin 17.
5480...	−0.14	»	14. 2.40	+51.14	1887 juin 12.
5481...	−0.14	»	14. 2.59	+51.14	1887 juin 12.
5484...	+0.36	+5	14. 3.58	+55.34	1899 mai 13.
5519...	»	−6	14. 9.23	+ 7.53	1896 mai 13.
5520...	−0.53	»	14. 8.43	+50.49	1887 juin 12.

N.G.C.	Correction de N.G.C. Æ.	Décl.	Coordonnées pour 1900,0. Æ.	Décl.	Dates des observations.
	m s		h m s	°	
5522...	−0.16	»	14.10. 3	+15.36	1887 mai 23.
5524...	−0.14	»	14.10.14	+36.52	1886 mai 31.
5624...	+0.17	»	14.23. 3	+52. 5	1889 mai 30.
5648 = 74 Big. (1)			14.25.44	+14.28	1887 mai 23.
5655...	−0.10	+3	14.26.13	+14.25	1887 mai 23.
5669...	−0.35	»	14.27.49	+10.21	1894 mai 9.
5671...	−1. 0	»	14.26.13	+70. 8	1887 juin 27.
5762...	−0.13	»	14.43.55	+12.50	1892 mai 21.
5763...	−0.23	»	14.44.10	+12.53	1892 mai 21.
5767...	−0.17	»	14.46. 4	+47.45	1898 juin 14.
5778...	+0.10	»	14.49.55	+19. 3	1890 mai 19.
5782...	+0.20	+10	14.51. 9	+12.15	1894 mai 31.
5793...	»	−13	14.53.29	−16.28	1896 mai 13.
5808...	+0.47	»	14.53.47	+73.27	1884 août 21.
5819...	−0.20	»	14.54. 4	+73.32	1896 juillet 11.
5832...	−0.19	»	14.57.24	+72. 4	1884 août 14.
5836...	+2.10	»	14.59.56	+74.17	1884 août 18.

ASTRONOMIE. — *Sur l'emploi du stéréoscope en Astronomie.* Note de M. **Maurice Hamy**, présentée par M. Lœwy.

« L'illusion de relief que donne le stéréoscope provient, comme on sait, des petites différences existant entre les deux épreuves photographiques soumises à l'examen, différences qui accusent le déplacement relatif des objets dans le sens du rayon visuel, quand on change de position normalement à sa direction. L'effet stéréoscopique cesse d'être perceptible pour les objets dont la distance à la chambre est relativement grande par rapport à celle des deux positions successives qu'on lui fait occuper, ou par rapport à la distance des deux objectifs, si l'appareil est construit pour prendre deux épreuves simultanées (2). Mais, en donnant à cet écartement une

(1) Doit être identique à III 645 = 5649 N.G.C.

(2) Appelons a l'écartement qui sépare les deux positions occupées par l'appareil photographique, F son foyer, D la distance de la chambre à un point éloigné, D_1 la distance à un second point éloigné situé dans une direction voisine du premier,

valeur suffisante, il est possible de réaliser une reproduction des objets situés à une distance quelconque, avec leur relief général, et c'est là un moyen que l'on peut mettre à profit, dans les pays accidentés, pour déterminer la forme d'un massif éloigné ([1]).

» Ces considérations s'appliquent, en principe, à l'étude du ciel; mais, dans l'application, on se heurte à une grosse difficulté, parce que l'écartement à donner aux deux positions de la chambre photographique, pour obtenir un relief sensible, dépasse, en général, les limites que la nature nous impose.

» La difficulté, dans le cas de la lune, peut être éludée en se fondant sur cette remarque que le changement produit, dans l'aspect d'un corps éloigné, par le déplacement de l'observateur perpendiculairement aux rayons visuels, équivaut à celui qui se manifeste lorsque, l'observateur restant en place, on fait tourner ce corps d'un certain angle autour d'un axe convenable. Or cette rotation, que nous ne sommes pas maître de réaliser dans le cas de la lune, se produit d'elle-même et constitue le phénomène de la libration. Aussi deux épreuves photographiques de notre satellite, prises à des époques correspondant à une même phase et à des librations très différentes, regardées stéréoscopiquement, fournissent-elles des données sur le relief de notre satellite. L'expérience, faite par M. Julius Franz, a parfaitement réussi.

» Le grand axe de l'orbite terrestre, malgré son immensité, est excessivement petit par rapport aux distances qui nous séparent des étoiles, et ce fait se traduit par l'extrême faiblesse de la majorité des parallaxes annuelles de ces astres. Deux photographies d'une même région du Ciel, prises à six

---

f le foyer du stéréoscope. Pour que ces deux points se voient à travers le stéréoscope, dans des plans différents, il faut que

$$a\left(\frac{1}{D}-\frac{1}{D_1}\right)\frac{F}{f}>\frac{1}{3600},$$

en valeur absolue, en admettant que l'œil cesse de séparer deux points qui s'aperçoivent sous un angle inférieur à $1'$ et en supposant le foyer f assez grand pour ne pas faire apparaître le grain de la gélatine.

([1]) Deux épreuves faites au sommet du Buet ou du mont Fleuri, avec un écartement de 150 à 200 mètres, fourniraient une belle représentation en relief du massif du mont Blanc.

Un procédé analogue pourrait servir à étudier la forme des nuages.

mois d'intervalle, sont, en conséquence, si peu différentes pour la plupart des étoiles que, regardées au stéréoscope, les images paraîtront se trouver, en général, dans le même plan. Cependant, si les épreuves ont été faites avec un instrument à très long foyer et s'il y figure des étoiles à forte parallaxe ou à fort mouvement propre annuel, leurs images se verront en dehors du plan des autres dans le stéréoscope, et leur présence sera immédiatement accusée. Ce moyen de recherche offre d'ailleurs une certaine analogie avec celui qui a été imaginé récemment par M. Kapteyn.

» Dans le domaine de la spectroscopie, le stéréoscope peut conduire à des applications d'un tout autre genre, en se fondant sur le principe Doppler-Fizeau.

» Imaginons que l'on obtienne deux photographies d'une image monochromatique d'un astre présentant des détails bien nets, avec deux appareils dispersifs identiques mais disposés de manière que le sens de la dispersion, pour l'une et l'autre épreuve, diffère de 180°. En vertu du principe Doppler-Fizeau, les points de l'astre, mobiles sur la ligne de visée, seront déplacés par la dispersion et leurs images déviées en sens contraire sur les deux épreuves. Regardées au stéréoscope, ces épreuves procureront donc l'illusion d'un relief dont la surface donnera une représentation géométrique des grandeurs relatives des vitesses, dans le sens du rayon visuel, aux différents points de l'astre.

» Dans l'application, il y aura lieu de tenir compte des déformations des images produites par les appareils dispersifs. On les éliminera facilement, en tirant les épreuves positives à travers ces appareils eux-mêmes, après avoir disposé les clichés à la place même qu'ils occupaient pendant la pose et en les éclairant avec de la lumière de même longueur d'onde que celle de l'image monochromatique de l'astre.

» Il faudra d'ailleurs, pour donner à la méthode toute sa sensibilité, recouvrir les deux images de fins quadrillages transparents et identiques, disposés convenablement, afin de fournir aux yeux des points de comparaison. Le plan de ce quadrillage, vu dans le stéréoscope, servira pour ainsi dire de plan de coordonnée par rapport auquel on évaluera les cotes des différents points de la surface des vitesses.

» *Application aux éclipses de soleil.* — Pour l'étude des mouvements internes de la chromosphère et de la couronne intérieure, l'emploi de deux lunettes semblables, à long foyer, armées chacune d'un prisme objectif, est recommandable.

» L'étude de la couronne extérieure exigerait l'emploi de lunettes à grand pouvoir lumineux, condition qui impose un court foyer et, par suite, des trains de prismes très dispersifs pour avoir une dispersion suffisante.

» Un dispositif analogue conviendrait, en principe, pour l'étude des mouvements internes des nébuleuses gazeuses.

» *Étude des mouvements de l'atmosphère solaire en dehors des éclipses.* — La découverte que les raies H et K sont toujours renversées dans les facules a permis d'obtenir non seulement des photographies de la chromosphère et des protubérances, mais encore des épreuves des flammes projetées sur le disque et d'enregistrer leurs vitesses dans le sens du rayon visuel ([1]). L'étude d'ensemble de ces vitesses se ferait aisément, en examinant au stéréoscope deux épreuves obtenues simultanément, avec deux spectrographes à deux fentes à grande dispersion, analogues à celui de M. Deslandres, mais dans lesquels la dispersion agirait en sens opposé.

» Ayant surtout en vue de prendre date, je me bornerai, pour le moment, à ces indications générales, concernant l'application du stéréoscope à l'Astronomie, me réservant de revenir sur ce sujet lorsque je disposerai des moyens de réalisation.

» En terminant, j'ajouterai que le déplacement des raies solaires par rapport aux raies telluriques qui se manifeste ([2]) aux deux bords de l'équateur solaire, déjà utilisé par M. Cornu pour la découverte des raies telluriques, pourrait servir de point de départ à une nouvelle méthode de recherche de ces raies, en employant le stéréoscope. »

GÉOMÉTRIE. — *Équations et propriétés fondamentales des figures autopolaires réciproques dans le plan et dans l'espace.* Note de M. **Rabut**, présentée par M. Haton de la Goupillière.

« J'ai établi (*Intermédiaire des Mathématiciens*, janvier 1895, p. 32) les équations générales des figures invariantes d'une transformation homographique quelconque, dans le plan et dans l'espace.

» Je me propose ici la détermination de l'équation générale des figures invariantes d'une transformation par polaires réciproques.

» Soient, d'abord, dans le plan,

$$f(x, y) = 0$$

l'équation d'une conique directrice, (x, y) un point d'une courbe c et (x_1, y_1) le point de contact de la polaire de ce point avec son enveloppe c_1.

([1]) Deslandres, Hale.
([2]) Thollon.

On a les relations symétriques connues :

$$(1)\qquad \frac{dy_1}{dx} = -\frac{f'_x}{f'_y},$$

$$(2)\qquad \frac{dy}{dx} = -\frac{f'_{x_1}}{f'_{y_1}}.$$

» Si donc l'équation de c est mise sous la forme différentielle

$$(3)\qquad \mathrm{F}\left(\frac{dy}{dx}, -\frac{f'_x}{f'_y}\right) = 0$$

(ce qu'on reconnaît aisément être toujours possible), l'équation de c_1 n'est autre que

$$(4)\qquad \mathrm{F}\left(-\frac{f'_{x_1}}{f'_{y_1}}, \frac{dy_1}{dx_1}\right) = 0.$$

» Pour que ces deux équations soient identiques, il faut et il suffit que la relation (3) soit symétrique par rapport à ses deux arguments. Sous cette unique condition, elle constitue l'équation générale cherchée.

» Cette équation, toujours intégrable si l'on spécifie la fonction F, ne l'est pas sous sa forme générale, bien qu'on la rende facilement homogène par une substitution linéaire.

» Si l'on rapporte la conique directrice à ses asymptotes ($xy = k^2$) ou à deux diamètres conjugués ($x^2 \pm y^2 = a^2$), on obtient les formes

$$\mathrm{F}\left(\frac{y}{x}, -\frac{dy}{dx}\right) = 0, \qquad \mathrm{F}\left(\frac{x}{y}, \pm\frac{dy}{dx}\right) = 0;$$

d'où cet énoncé :

» *Les lignes planes autopolaires sont définies par une relation symétrique entre l'abscisse (ou l'ordonnée) et la sous-tangente.*

» En supposant que la directrice est un cercle ou une hyperbole équilatère, on trouve des lignes définies, en coordonnées polaires, par une relation symétrique entre le rayon vecteur et la normale polaire ou entre le rayon vecteur et la tangente, et qui fournissent, par projection, toutes les autopolaires planes.

» Posons-nous maintenant le même problème dans l'espace, et cherchons d'abord les surfaces autopolaires par rapport à la quadrique directrice

$$f(x, y, z) = 0;$$

appelant x, y, z les coordonnées d'un point de la surface s et x_1, y_1, z_1

celles du point de contact du plan polaire de ce point avec son enveloppe s_1, on a les relations

$$(5) \qquad \frac{\partial z_1}{\partial x_1} = -\frac{f'_x}{f'_z},$$

$$(6) \qquad \frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{f'_{x_1}}{f'_{z_1}},$$

$$(7) \qquad \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = -\frac{f'_y}{f'_z},$$

$$(8) \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{f'_{y_1}}{f'_{z_1}}.$$

» Si donc l'équation de s est mise (ce qui est toujours possible) sous la forme

$$(9) \qquad \mathrm{F}\left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}, -\frac{f'_x}{f'_z}, -\frac{f'_y}{f'_z}\right) = 0,$$

celle de s_1 peut s'écrire

$$(10) \qquad \mathrm{F}\left(-\frac{f'_{x_1}}{f'_{z_1}}, -\frac{f'_{y_1}}{f'_{z_1}}, \frac{\partial z_1}{\partial x_1}, \frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right) = 0,$$

et pour que les deux équations soient identiques, il faut et il suffit que l'équation (9) soit symétrique par rapport à ses deux couples d'arguments, c'est-à-dire qu'elle ne change pas quand on y remplace simultanément $\frac{\partial z}{\partial x}$ et $\frac{\partial z}{\partial y}$ par $-\frac{f'_x}{f'_z}$ et $-\frac{f'_y}{f'_z}$. Sous cette seule condition, l'équation aux dérivées partielles du premier ordre (9) est l'équation générale des surfaces autopolaires.

» Deux équations simultanées de ce type,

$$\mathrm{F} = 0, \qquad \mathcal{F} = 0,$$

où l'on remplacera ∂ par d, représentent toutes les lignes autopolaires de l'espace.

» Ces résultats se prêtent à des énoncés analogues à ceux qu'on vient de donner pour le cas du plan [1]. »

---

[1] MM. d'Ocagne et Fouret ont étudié la détermination des figures homologiques à leurs polaires réciproques, mais en faisant cette hypothèse, très restrictive, que ces figures se correspondent point par point : on ne trouve ainsi que des figures du second ordre bitangentes à la directrice.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Fourier.* Note de M. A. **Hurwitz**, présentée par M. Picard.

« Dans la Communication sur le problème des isopérimètres que j'ai eu l'honneur de faire à l'Académie, le 18 février dernier, j'ai appliqué une formule, d'ailleurs très connue, concernant l'intégration du produit de deux séries trigonométriques.

» En étudiant les conditions sous lesquelles cette formule est exacte, j'ai trouvé le théorème suivant, qui me semble être remarquable par sa généralité et qui donne un complément important à ma Note du 18 février.

» *Soient $f(x)$ et $\varphi(x)$ deux fonctions assujetties aux seules conditions d'être bornées et intégrables dans l'intervalle $0 \leqq x \leqq 2\pi$.*

» *Formons les séries de Fourier*

$$\tfrac{1}{2}a_0 + \Sigma(a_n \cos nx + a'_n \sin nx),$$
$$\tfrac{1}{2}b_0 + \Sigma(b_n \cos nx + b'_n \sin nx),$$

appartenant à ces fonctions $f(x)$ et $\varphi(x)$ respectivement (sans nous préoccuper de la convergence ou de la divergence de ces séries).

» *Alors la série*

$$S = \tfrac{1}{2}a_0 b_0 + \Sigma(a_n b_n + a'_n b'_n)$$

est convergente et l'on a

$$S = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(x)\varphi(x)\,dx.$$

» Parmi les applications de ce théorème je signale les suivantes :

» 1. Désignons par x_0, x_1 deux arguments satisfaisant aux inégalités

$$0 \leqq x_0 < x_1 \leqq 2\pi$$

et définissons la fonction $\varphi(x)$ en posant

$$\varphi(x) = 0, \qquad \varphi(x) = \pi, \qquad \varphi(x) = 0,$$

selon que $0 \leqq x \leqq x_0$, ou $x_0 < x < x_1$, ou enfin $x_1 \leqq x \leqq 2\pi$.

» Alors notre théorème se particularise évidemment comme il suit :

» *Si la fonction $f(x)$ est bornée et intégrable dans l'intervalle $0 \leqq x \leqq 2\pi$, si de plus a_n, a'_n désignent les coefficients dans la série de Fourier appartenant*

à $f(x)$, on a

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x)\,dx$$
$$= \frac{1}{2} a_0 (x_1 - x_0) + \sum \left(a_n \frac{\sin n x_1 - \sin n x_0}{n} - a'_n \frac{\cos n x_1 - \cos n x_0}{n} \right).$$

» Autrement dit : *si l'on intègre la série de Fourier appartenant à $f(x)$ terme à terme, on obtient toujours une série convergente représentant l'intégrale de $f(x)$.*

» Ce théorème est à rapprocher des recherches de M. Dubois-Reymond sur l'intégration des séries de Fourier (*Mathem. Annalen,* Vol. XXII, p. 260).

» 2. Remplaçons, dans notre théorème, $\varphi(x)$, soit par $\varphi(x)\cos mx$, soit par $\varphi(x)\sin mx$, où m désigne un nombre entier.

» En tenant compte de l'équation

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(x) \cos mx \cos nx \, dx$$
$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(x) [\cos(m-n)x + \cos(m+n)x] \, dx,$$

et des équations analogues, on voit que notre théorème permet d'exprimer les intégrales

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x)\,\varphi(x) \cos mx \, dx \quad \text{et} \quad \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x)\,\varphi(x) \sin mx \, dx$$

par les coefficients a_n, a'_n, b_n, b'_n. Ainsi, sous la seule hypothèse que les fonctions $f(x)$ et $\varphi(x)$ soient bornées et intégrables, on peut former la série de Fourier relative au produit $f(x)\,\varphi(x)$ lorsqu'on connaît les séries de Fourier appartenant aux facteurs $f(x)$ et $\varphi(x)$.

» C'est, au fond, le résultat auquel est parvenu M. C. Bourlet dans une Note très intéressante insérée au *Bulletin des Sciences mathématiques,* 2ᵉ série, t. XIII; 1889. Mais, si je ne me trompe, les considérations de M. Bourlet ne sont pas tout à fait générales, parce que l'équation de Dirichlet

$$\lim_{h=\infty} \int_0^a \mathrm{F}(y) \frac{\sin hy}{y} \, dy = \frac{\pi}{2} \mathrm{F}(0)$$

exige des conditions spéciales pour la fonction $\mathrm{F}(y)$, même si l'on suppose

que cette fonction est continue. C'est précisément cette circonstance qui rend la démonstration de notre théorème assez délicate, et c'est seulement en m'appuyant sur les recherches de Harnack et de Dubois-Reymond que j'ai obtenu une démonstration que je crois tout à fait rigoureuse. »

MÉCANIQUE. — *Sur l'application de la théorie de l'élasticité au calcul des pièces rectangulaires fléchies.* Note de M. **Mesnager**, présentée par M. Maurice Lévy.

« M. Maurice Lévy a montré, en 1898, que les équations différentielles des tensions dans les problèmes d'élasticité à deux dimensions sont indépendantes des coefficients d'élasticité. Soient n_x et n_y les tensions normales parallèles à ox et oy, t les efforts tangentiels; on a

$$(1)\quad \Delta_2(n_x+n_y)=0. \quad (2)\quad \frac{d^2 n_x}{dx^2}=\frac{d^2 n_y}{dy^2}, \quad (3)\quad \text{conditions aux limites.}$$

» *Forme générale des polynomes entiers en x et en y qui satisfont aux équations* (1) *et* (2). — L'équation (1) donne

$$(4)\quad \begin{cases} n_x+n_y=\ldots+\alpha_n\left[x^n-\dfrac{n(n-1)}{1.2}x^{n-2}y^2+\ldots\right] \\ \qquad\qquad +\beta_n\left[nxy^{n-1}-\dfrac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}x^{n-3}y^3+\ldots\right]+\ldots. \end{cases}$$

» En l'identifiant avec des polynomes satisfaisant à (2), on trouve

$$(5)\quad \begin{cases} n_x=\ldots+a_nx^n-(2a_n+a''_n)\dfrac{n(n-1)}{1.2}x^{n-2}y^2+\ldots \\ \qquad\qquad +a'_nnx^{n-1}y-(2a'_n+a'''_n)\dfrac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}x^{n-3}y^3+\ldots. \end{cases}$$

» Les termes de chaque groupe ont des signes alternés, le module des coefficients augmente à chaque terme de $a_n+a''_n$ dans le premier groupe, de $a'_n+a'''_n$ dans le second.

$$(6)\quad \begin{cases} n_y=\ldots+a''_nx^n+a_n\dfrac{n(n-1)}{1.2}x^{n-2}y^2 \\ \qquad\qquad -(2a_n+a''_n)\dfrac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1.2.3.4}x^{n-4}y^4+\ldots \\ \qquad\qquad +a'''_nnx^{n-1}y+a'_n\dfrac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}x^{n-3}y^3+\ldots. \end{cases}$$

» Formation analogue à partir du second terme. D'autre part :

$$(7)\qquad t = \mathrm{A} - \int_0^{x'} \frac{dn_x}{dy_{y=0}}\,dx - \int_0^{y'} \frac{dn_y}{dx_{x=x'}}\,dy,$$

$$(8)\qquad \left\{ \begin{aligned} t = \ldots - a_n''' x^n - a_n' \frac{n(n-1)}{1.2} x^{n-2} y^2 + (2a_n' + a_n''') \frac{n\ldots(n-3)}{1.2.3.4} x^{n-4} y^4 + \ldots \\ - a_n n x^{n-1} y + (2a_n + a_n''') \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3} x^{n-3} y^3 - \ldots . \end{aligned} \right.$$

» Les premiers termes de chaque groupe ont le signe —. *A partir du second* ils ont des signes alternés et le module du coefficient augmente de $a_n' + a_n'''$ dans le premier groupe, de $a_n + a_n''$ dans le second.

» *Application à la flexion des poutres rectangulaires minces.* — Posons $t = 0$ pour $x = \pm h$. On obtient les deux séries d'équations

$$(9)\qquad \left\{ \begin{aligned} a''' &= - a_2' h^2 + (2a_4' + a_4''') h^4 - (3a_6' + 2a_6''') h^6 + \ldots \\ a_1''' &= - a_3' \frac{2.3}{1.2} h^2 + (2a_5' + a_5''') \frac{2.3.4.5}{1.2.3.4} h^4 - \ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_n''' &= - a_{n+2}' \frac{(n+1)(n+2)}{1.2} h^2 + (2a_{n+4}' + a_{n+4}''') \frac{(n+1)\ldots(n+4)}{1.2.3.4} h^4 - \ldots . \end{aligned} \right.$$

Les signes sont alternés, le coefficient entre parenthèse s'obtient en ajoutant $a' + a'''$ au précédent sans indice et en augmentant les indices de deux unités à chaque terme, les coefficients numériques sont ceux des termes de rang pair du binome. Avec une loi analogue :

$$(10)\qquad \left\{ \begin{aligned} a_1 h &= (2a_3 + a_3'') h^3 - (3a_5 + 2a_5'') h^5 + \ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_n n h &= (2a_{n+2} + a_{n+2}'') \frac{n(n+1)(n+2)}{1.2.3} h^3 - \ldots . \end{aligned} \right.$$

» En annulant tous les coefficients arbitraires dans 9 et 10, sauf un, a_n' ou a_n'', et portant les valeurs trouvées dans 5, 6 et 8, on a des solutions distinctes, qu'on peut combiner par addition.

» *Premier degré.*

$$(11)\qquad \left\{ \begin{aligned} t &= 0, \\ n_x &= a + a_1' y, \\ n_y &= 0. \end{aligned} \right. \qquad\qquad (12)\qquad \left\{ \begin{aligned} t &= 0, \\ n_x &= 0, \\ n_y &= a'' + a_1'' x. \end{aligned} \right.$$

» Solution connue : Les bases opposées supportent aux points homologues des efforts égaux et de sens contraires; ces efforts sont linéaires.

» *Deuxième degré.*

$$(13)\quad \begin{cases} t = a'_2(h^2 - y^2), \\ n_x = a'_2\, 2xy, \\ n_y = 0. \end{cases} \ (^1) \qquad (14)\quad \begin{cases} t = 0, \\ n_x = -a''_2 y^2, \\ n_y = a''_2 x^2. \end{cases}$$

» *Troisième degré.*

$$(15)\quad \begin{cases} t = a'_3\, 3x(h^2 - y^2), \\ n_x = a'_3 y(3x^2 - 2y^2), \\ n_y = a'_3 y(y^2 - 3h^2), \end{cases} \qquad (16)\quad \begin{cases} t = a''_3 y(y^2 - h^2), \\ n_x = a''_3 x(h^2 - 3y^2), \\ n_y = a''_3 x^3. \end{cases}$$

» Les équations (15) correspondent à la *flexion sous charge uniformément répartie* et appliquée moitié à la base supérieure, moitié à la base inférieure. En ajoutant par application des équations (12) une compression verticale égale à la charge sur la base inférieure, on rentre dans le cas des la charge uniformément répartie sur la base supérieure.

» *Poutre posée sur deux appuis (loin de ceux-ci).* — On annule le moment sur les appuis avec des efforts horizontaux tirés de l'équation (13)

$$(17)\quad \begin{cases} t = \dfrac{p}{4h^3} 3x(h^2 - y^2), \\ n_x = \dfrac{p}{4h^3} y(3x^2 - 2y^2) + \dfrac{3p}{2h^3}\left(\dfrac{h^2}{5} - \dfrac{l^2}{8}\right) y \\ n_y = \dfrac{p}{4h^3} y(y^2 - 3h^2) - \dfrac{p}{2}. \end{cases}$$

p charge par unité de longueur.
h demi-hauteur de la poutre.

» L'effort tranchant se répartit dans une section comme dans la formule (15).

» La fibre neutre est au milieu de la hauteur, $n_x = 0$ pour $y = 0$; mais les efforts horizontaux ne suivent plus une loi linéaire dans une même section verticale.

» L'effort maximum horizontal se produit au point $x = 0$, $y = \pm h$ et est $n_x = \mp p\left(\frac{1}{5} + \frac{3l^2}{16h^2}\right)$; il ne diffère que par $\frac{p}{5}$ de la formule usuelle.

» *Quatrième degré :*

$$(18)\quad \begin{cases} t = a'_4(h^2 - y^2)(6x^2 - 2y^2 - 2h^2), \\ n_x = a'_4 xy(4x^2 - 8y^2), \\ n_y = a'_4 xy(4y^2 - 12h^2), \end{cases} \qquad (19)\quad \begin{cases} t = a''_4\, 4xy(y^2 - h^2), \\ n_x = a''_4(2h^2x^2 - 6x^2y^2 + 2y^4 - 4h^2y^2), \\ n_y = a''_4(2h^2y^2 + x^4 - y^4). \end{cases}$$

(1) *Poutre fléchie sous moment constant* (Problème de Saint-Venant).

» Les équations (18) donnent la charge suivant une loi linéaire, etc.

» En combinant les solutions par additions on aurait des charges et des réactions quelconques exprimables par des fonctions algébriques entières de x. On retrouverait notamment la solution donnée par M. Maurice Lévy, en 1898, pour le barrage à profil rectangulaire.

» Ces formules sont applicables sans erreur sensible aux poutres rectangulaires épaisses. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les forces électromotrices de contact et la théorie des ions*. Note de M. E. Rothé, présentée par M. Lippmann.

« L'électromètre capillaire de M. Lippmann permet de déterminer aisément la force électromotrice de contact entre le mercure et le liquide qui le baigne, si on admet qu'au moment où la tension superficielle capillaire atteint son maximum, la couche double est nulle à la surface de séparation du liquide et du mercure capillaire. Je me suis proposé d'étudier comment varie cette force électromotrice avec la concentration des solutions.

» L'appareil qui m'a servi ne diffère de l'électromètre ordinaire de M. Lippmann que par la forme de la cuvette : des dispositifs particuliers permettent de laver facilement la pointe capillaire et de changer les liquides. Dans toutes mes expériences, j'ai recouvert le large mercure d'un sel de mercure peu soluble, contenant le même anion que le liquide : l'expérience m'a montré en effet que, sans cette précaution, la force électromotrice du compensateur correspondant au maximum n'est pas bien déterminée ; elle croît lentement pendant plusieurs mois avant d'atteindre une valeur limite jusqu'à ce que le liquide soit saturé de sel mercureux. Cette limite est au contraire obtenue immédiatement quand on recouvre le mercure d'une couche de sel mercureux. Ces sels sont d'ailleurs assez peu solubles pour que le mercure capillaire soit encore parfaitement polarisable. *Les liquides que nous avons étudiés sont donc des solutions très étendues de sulfate mercureux dans l'acide sulfurique et de chlorure mercureux dans l'acide chlorhydrique de différentes concentrations*. Pour la préparation des solutions étendues, il était nécessaire d'employer de l'eau distillée, exempte de matières organiques aussi bien que de sels minéraux : l'eau du commerce a été distillée d'abord sur le permanganate de potasse, redistillée et purifiée ensuite par congélation fractionnée.

» Pour chacun des liquides nous avons déterminé à la façon habituelle

la courbe de graduation de l'électromètre, en portant en ordonnées les hauteurs de mercure, et en abscisses les forces électromotrices, et évalué la force électromotrice correspondant au maximum par la méthode du diamètre rectiligne.

» Les courbes ainsi obtenues permettent d'énoncer les résultats suivants :

» La force électromotrice du compensateur correspondant au maximum de tension superficielle augmente avec la concentration.

» Les hauteurs de mercure soutenues, soit au maximum, soit quand les deux mercures sont en communication, diminuent quand la concentration augmente.

» Les courbes sont d'autant moins inclinées sur l'axe des abscisses que la concentration est plus grande.

» Les variations de la force électromotrice sont indiquées ci-dessous :

Acide sulfurique.

Nombre de gr. de SO^4H^2 par litre.	9gr	9gr,91 (décinormale)	16gr	32gr,5	91gr,4	99gr,2 (normale)	184gr,6	195gr,2 (binormale)	315	458gr,8
Densité à 15°.....	1,0055	1,0062	1,010	1,021	1,059	1,0629	1,116	1,123	1,193	1,273
Force électromotrice du compensateur correspondant au maximum......	0v,874	0v,876	0v,877	0v,885	0v,903	0v,910	0v,926	0v,940	0v,985	1v,0435

Acide chlorhydrique.

Nombre de gr. de HCl par litre....	5gr,4	16gr	37gr,15 (normale)	43gr,3	72gr	102gr,4	142gr	193gr,5
Densité à 15°....................	1,0019	1,007	1,017	1,0206	1,034	1,0479	1,0655	1,0884
Force électromotrice du compensateur correspondant au maximum.	0v,555	0v,557	0v,568	0v,573	0v,583	0v,600	0v,618	0v,638

» La théorie des ions permet de prévoir le sens de ces variations : soit, en effet, E la force électromotrice d'une pile de concentration formée de deux électrodes de mercure et de deux solutions L_1, L_2, d'un sel de mercure, différemment concentrées et très étendues,

$$E = Hg\,|\,L_1 + L_1\,|\,L_2 + L_2\,|\,Hg$$

$$(1) \qquad Hg\,|\,L_1 - Hg\,|\,L_2 = E - L_1\,|\,L_2.$$

On peut, en s'appuyant uniquement sur la notion de pression osmotique des ions et sur les principes de la thermodynamique, comme l'a fait, par exemple, M. Couette [1] dans une élégante démonstration, calculer la force

---

(1) Couette, *Théorie osmotique des piles* (*Journ. de Phys.*, 3e série, t. IX).

électromotrice E. En désignant par n', n'' les valences du cathion et de l'anion, h le coefficient de transport de Hittorf, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, A la quantité d'électricité transportée par un ion gramme monovalent, $\frac{p_2}{p_1}$ le rapport des pressions osmotiques des ions mercure dans les solutions L_2 et L_1, on a,

$$(2) \qquad E = \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n''}\right)\frac{h}{A}\mathrm{RTL}\frac{p_2}{p_1}.$$

» D'autre part, la force électromotrice au contact des liquides L_1 et L_2 a pour expression

$$(3) \qquad L_1 | L_2 | = \left(\frac{1-h}{n'} - \frac{h}{n''}\right)\frac{\mathrm{RT}}{A}\,L\,\frac{p_1}{p_2}.$$

» En combinant les égalités (1), (2) et (3), on obtient

$$(4) \qquad \mathrm{Hg}|L_1 - \mathrm{Hg}|L_2 = \frac{\mathrm{RT}}{n'A}\,L\,\frac{p_2}{p_1}.$$

Si l'on admet la notion de pression de dissolution, due à M. Nernst, on arrive à la même formule beaucoup plus rapidement.

» Supposons que les liquides L_1, L_2 soient des solutions d'un sel mercureux à saturation en présence d'un excès de sel solide, dans un acide ou un sel contenant le même anion; la quantité de sel non dissocié peut être considérée comme constante, et l'on établit aisément que $\frac{p_2}{p_1} = \frac{c_1\delta_1}{c_2\delta_2}$ où c_1 et c_2 sont les concentrations moléculaires, δ_1, δ_2, les degrés de dissociation de la solution acide ou saline considérée.

» On peut donc transformer la formule (4) et écrire

$$(5) \qquad \mathrm{Hg}|L_1 - \mathrm{Hg}|L_2 = \frac{\mathrm{RT}}{n'A}\,L\,\frac{c_1\delta_1}{c_2\delta_2}.$$

» 1° Cette formule indique que, pour des solutions également concentrées et dissociées contenant le même anion, on doit avoir $\mathrm{Hg}|L_1 = \mathrm{Hg}|L_2$. C'est ce que j'ai vérifié expérimentalement en prenant pour liquide de l'électromètre capillaire une solution normale de NaCl, puis de KCl, le large mercure recouvert de cathion [1]. Je reviendrai bientôt avec plus de détails sur le rôle du cathion dans les solutions de même anion.

» 2° La formule (5) indique aussi, comme le vérifient les expériences précédentes, que la force électromotrice correspondant au maximum croît

---

[1] Rothé, *Différences de potentiel au contact entre le mercure et les chlorures* (*Journ. de Phys.*, t. IX, p. 543).

en même temps que la concentration. La connaissance des conductibilités électriques permet de calculer le rapport $\frac{c_1 \delta_1}{c_2 \delta_2}$; j'ai fait le calcul pour des solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique dont la conductibilité a été mesurée à 18° par MM. Bouty ou Kohlrausch, et comparé les résultats fournis par la formule (5) à ceux de l'expérience. *L'accord est très satisfaisant pour les solutions étendues,* auxquelles seules s'applique la théorie des ions; les plus grands écarts sont inférieurs à $0^{\text{volt}},01$. La divergence n'est vraiment notable qu'à partir des solutions binormales. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Constantes capillaires de liquides organiques.* Note de MM. **Ph.-A. Guye** et **A. Baud**, présentée par M. A. Haller.

« Nous avons mesuré par la méthode de MM. Ramsay et Shields [1] les constantes capillaires de quelques liquides organiques, en vue de fixer leur degré de polymérisation à diverses températures.

» Nous transcrivons dans le Tableau suivant les résultats obtenus pour un premier groupe de composés; pour chacun d'eux on trouvera : 1° les températures d'expériences, les valeurs de la densité (d), de la tension superficielle (γ), de la tension superficielle moléculaire $\left[\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}\right]$, ces deux dernières quantités exprimées en dynes par centimètres; 2° les valeurs du coefficient K donné par l'expression : $K = \frac{\gamma_1(Mv_1)^{\frac{2}{3}} - \gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}}{t - t_1}$, et 3° les valeurs du coefficient de polymérisation : $x = \left(\frac{2,121}{K}\right)^{\frac{3}{2}}$; ces deux coefficients étant toujours calculés entre la température la plus basse et celle de l'observation en regard de laquelle sont inscrites les valeurs de K et x.

t°.	d.	γ.	$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}$.	K.	x.
	$C^6H^5.OC^2H^5$	*Phénétol.*	M = 122.		
19,2	0,9672	32,60	819,91	»	»
63,6	0,9249	27,25	706,1	2,563	0,75
108,7	0,8818	22,0	607,2	2,376	0,84
152,4	0,8380	18,22	504,22	2,370	0,94

(1) Ramsay et Shields, *Zeitschrift f. phys. Chem.*, t. XII, p. 433.

t°.	d.	γ.	$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}}$.	K.	x.
		$C^6H^5.OCH^3$ *Anisol.* M = 108.			
9	1,0022	35,48	803,45	»	»
54,6	0,9610	30,36	695,90	2,358	0,85
98,8	0,9178	24,8	595,5	2,315	0,87
152,9	0,8622	19,28	482,56	2,229	0,92
		$CH^3CO^2C^2H^5$ *Acétate d'éthyle.* M = 88.			
9,5	0,9137	24,71	519,16	»	»
55,6	0,8566	18,82	413	2,302	0,88
77	0,8286	16,63	373	2,165	0,96
		$C^6H^5.NO^2$ *Nitrobenzène.* M = 123.			
9,4	1,209	43,8	954,5	»	»
55,5	1,1680	38,41	856,54	2,124	0,99
99,8	1,1240	33,26	760,9	2,165	0,96
153	1,0625	27,4	650,8	2,114	1,01
		$C^6H^5.CN$ *Benzonitrile.* M = 103.			
8	1,0157	39,61	861,4	»	»
54,9	0,9726	33,82	757,0	2,226	0,93
99,1	0,9388	29,30	673,9	2,068	1,04
152,4	0,8848	23,53	561,0	2,080	1,02
		$OH,C^6H^4.CH^3$ *Métacrésol.* M = 108.			
9	1,0702	38,78	840,6	»	»
55,4	1,0052	32,98	745,3	2,053	1,05
98,7	0,9695	29,29	678,1	1,811	1,26
153,1	0,9217	24,02	575,1	1,842	1,23

» On peut dégager des chiffres qui précèdent des conclusions qui nous paraissent dignes d'être notées.

» 1. Les valeurs numériques des coefficients K ne sont pas absolument constantes pour un même corps; il en résulte que les courbes représentant les variations de la tension superficielle moléculaire en fonction de la température ne sont pas rigoureusement des droites; il est cependant aisé de se rendre compte, par des constructions graphiques, que ces courbes s'écartent peu de tracés linéaires.

» 2. Si l'on ne considère que les valeurs moyennes des coefficients K, on peut en dresser le Tableau suivant :

	K
Phénétol	2,43
Anisol	2,30
Acétate d'éthyle	2,23
Nitrobenzène	2,13
Benzonitrile	2,12
Métacrésol	1,90

Ces valeurs dépassent (sauf pour le métacrésol) le nombre 2,121 admis par MM. Ramsay et Shields pour les liquides non polymérisés, fait dont MM. Dutoit et Friederich ([1]) ont déjà signalé des exemples.

» En raison du caractère à peu près linéaire des courbes relatives aux cinq premiers corps, on peut cependant regarder ceux-ci comme non polymérisés à l'état liquide.

» 3. Lorsqu'on examine de plus près les valeurs fournies par le métacrésol, celles-ci indiquent que la tension superficielle moléculaire varie linéairement avec la température entre 9° et 55°,4, ainsi qu'entre 98°,7 et 153°,1, avec une anomalie entre 55°,4 et 98°,7, les deux parties droites de la courbe n'étant pas dans le prolongement l'une de l'autre.

Intervalles.	K.	x.
9°,0 à 55°,4	2,05	1,05
55,4 à 98,7	1,55	1,65
98,7 à 153,1	1,89	1,18

» Ces chiffres établissent un changement de polymérisation entre 55° et 100° : le métacrésol se comporte comme un liquide dépolymérisé entre 9° et 55°, et comme un liquide partiellement polymérisé entre 100° et 150°. Entre 55° et 100°, le tracé graphique n'est plus linéaire; les valeurs de K et x n'ont plus de signification précise.

» Une anomalie de ce genre n'a pas encore été signalée à notre connaissance; le métacrésol est le premier exemple d'un corps dont le degré de polymérisation augmente avec une élévation de température. Peut-être est-il en relation avec un phénomène de tautomérie.

» On sait, en effet, que les phénols réagissent généralement avec les propriétés de la fonction $\gtrdot$C(OH) et parfois aussi, bien que plus rare-

([1]) Dutoit et Friederich, *Arch. Sc. ph. nat. Genève*, 4e série, t. XIV, p. 105.

ment, avec celles de la fonction $=C=O$; si le métacrésol liquide est constitué par un mélange des deux formes tautomériques, on pourrait peut-être admettre que l'anomalie qui le caractérise résulte du fait que les proportions dans lesquelles entrent ces deux constituants varient elles-mêmes avec la température et que l'un d'eux se polymérise plus facilement que l'autre. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel élément, l'europium*. Note de M. **Eug. Demarçay**, présentée par M. Henri Moissan.

« En 1885, M. Crookes (*Phil. Trans.*, t. CLXXVI, p. 691), dans ses belles recherches sur les fluorescences électriques dans le vide, signala une bande qu'il attribua au samarium et que, en raison de sa disparition en présence de la chaux et de quelques autres particularités, il appela la *raie anomale*. Plus tard (¹) il la distingua avec un assez grand nombre d'autres bandes comme caractérisant vraisemblablement chacun un méta-élément spécial. Il appela S_δ le méta-élément hypothétique correspondant à la raie anomale. M. Lecoq de Boisbaudran, au cours de ses importantes recherches sur les phosphorescences, confirma les données de M. Crookes sur la raie anomale.

» En 1892, M. de Boisbaudran (²) décrivit un spectre de trois lignes bleues brillantes, découvert dans le spectre d'étincelle du samarium. Ces trois lignes pouvaient être renforcées par un fractionnement convenable. Il en conclut qu'elles correspondaient à un élément particulier Z_ε. Vers la même époque, il attira aussi l'attention (³) sur une bande particulière du spectre de renversement du samarium qui paraissait correspondre à la raie anomale et se renforçait considérablement en solution nitrique. M. de Boisbaudran, sans s'arrêter à des conclusions bien précises, inclinait à la croire caractéristique d'un élément particulier Z_ζ.

» En 1896 (⁴), j'ai annoncé la présence d'un élément intermédiaire entre le gadolinium et le samarium, caractérisé par diverses fortes raies

---

(¹) Voir surtout à ce sujet *Journ. of the Chem. Soc.*, 1889, adresse de M. Crookes, Président de la Société.

(²) *Comptes rendus*, 1892, 1ᵉʳ semestre, p. 575.

(³) *Comptes rendus*, 1893, 1ᵉʳ semestre, p. 671-674, et 2ᵉ semestre, p. 199.

(⁴) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 728.

violettes et ultra-violettes. En 1900 ([1]), j'ai montré que ce nouvel élément était identique au Z_ε de M. Lecoq de Boisbaudran, que c'était vraisemblablement à sa présence qu'étaient dus la bande anomale de M. Crookes, la raie de renversement Z_ζ, diverses autres raies de renversement non encore décrites et, en outre, un spectre d'absorption spécial inconnu jusqu'à ce jour. J'ajoutai qu'il ne m'avait pas été possible de pousser assez loin les fractionnements pour affirmer absolument que toutes ces propriétés répondaient à un même corps. Depuis, j'ai pu, à la suite de séries considérables de fractionnements de l'azotate magnésien, accumuler une quantité plus notable de cet élément si peu abondant, le fractionner à son tour et constater enfin que ces caractères divers : spectres de ligne, de renversement, d'absorption, de fluorescence électrique du sulfate dans le vide (raie anomale) avec le sulfate de calcium, ou de gadolinium, s'accompagnaient très constamment, restaient sensiblement proportionnels et qu'ils caractérisaient évidemment un même élément.

» La pureté des quelques grammes du nouvel oxyde était assez grande pour qu'aucun des spectres du samarium ne fût visible et que des raies mêmes du gadolinium on ait à peine quelques traces des plus fortes dans le spectre électrique. Sur ce produit j'ai constaté que, ajouté en traces à du sulfate de calcium, il donnait un brillant spectre de fluorescence où dominait la raie anomale. Ce spectre comprend trois bandes principales :

$\lambda = 609$ environ, très forte, $\lambda = 593$ environ, forte, très large.
$\lambda = 576$ environ, notable, large.

» Le degré de calcination du sulfate mixte fait beaucoup varier l'aspect et la largeur des bandes. La plus forte notamment semble se convertir en une double raie lorsque la calcination est très forte. Le spectre du samarium (notamment la raie rouge) était tout à fait invisible.

» Dans le sulfate de gadolinium, les raies, de même très brillantes, forment un système analogue, mais plus compliqué. Avec l'alumine fortement calcinée, le spectre est formé de raies étroites très brillantes. Je n'ai pas achevé la mesure de ces spectres.

» Les résultats en apparence contradictoires de MM. Crookes et de Boisbaudran sont dus, je pense, à la faible proportion de $\Sigma - Z_\varepsilon$ contenu dans leur matière et à ce que le calcium et le gadolinium renforcent plus le spectre du samarium que l'autre.

» Je propose pour le nouvel élément le nom d'*europium*, avec le symbole eu = 151 (environ).

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1469.

» Voici la liste des raies électriques les plus fortes de l'europium comprises entre λ 500 et λ 350. Les plus fortes sont dans la liste des raies du samarium de MM. Exner et Haschek. Elles y sont toutefois notées avec des intensités bien plus faibles que les miennes. Je répète que dans mon spectre les raies du samarium étaient absolument absentes et les plus fortes du gadolinium sont juste visibles.

λ.	Force.		λ.	Force.	
4662,6	12		3819,5	15	
4627,8	13		3815,2	5	
4594,5	14		3817,4	5	
4435,8	16		3781,1	5	
4355,5	7		3741,0	5	
4205,4	16		3724,5	13	
4173,2	5		3688,3	11	
4130,0	15,5		3629,9	7	
4062,3	5		3622,5	5	
4057,8	6		3616,1	5	
4017,6	6		3570,0	6	
4012,7	5		3549,7	7	Voisine d'une forte raie plus réfrangible de Gd.
4011,8	7				
3988,4	6	Large.			
3972,0	15		3547,6	5	
3943,2	7		3543,9	9	
3930,7	15		3541,2	5	
3907,2	14		3530,8	6	
3877,4	5		3520,6	12	
3861,3	6		3504,8	5	
3854,7	5				

» Outre les raies ci-dessus mentionnées, que je pense appartenir certainement à l'europium, on en voit un très grand nombre de plus faibles, surtout d'extrêmement faibles. Il subsiste naturellement les plus grands doutes sur l'attribution de ces raies, qui disparaissent néanmoins du spectre dès que l'europium n'est plus très pur. On peut avec vraisemblance les lui attribuer. On pourrait aussi supposer qu'elles proviennent d'un élément inconnu très peu abondant même relativement à l'europium, déjà si rare. Des études ultérieures sont nécessaires sur ce point.

» Pour les raies des spectres de renversement et d'absorption des sels d'europium, je renvoie à ma Communication antérieure déjà citée. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chlorobromures de thallium.* Note de M. V. **Thomas**, présentée par M. H. Moissan.

« Dans des Notes successives parues aux *Comptes rendus* (¹), j'ai montré que l'action du brome sur le chlorure thalleux, en présence d'eau, donnait naissance à des chlorobromures qui, pour un atome de thallium, renfermaient moins d'un atome de chlore.

» Pour expliquer la formation de tels composés, deux hypothèses sont vraisemblables : 1° production de chlorobromures du type $TlClX''$, instables au contact de l'eau et, par suite, dédoublables en d'autres chlorobromures, les uns plus riches en chlore, les autres plus riches en brome ; 2° fixation du brome et déplacement partiel du chlore par ce métalloïde.

» Quoique la première hypothèse paraisse bien mieux d'accord avec le résultat de mes expériences antérieures, j'ai tenu à la vérifier en étudiant la bromuration du chlorure thalleux en présence des différents solvants, et la fixation du brome par le chlorure thalleux par voie sèche. Je résumerai ici les résultats auxquels je suis arrivé (²) :

» *Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de chloroforme.* — $4^{gr},8$ de chlorure thalleux ont été abandonnés pendant longtemps en présence d'une solution renfermant 40^{gr} de chloroforme et $2^{gr},8$ de brome. Dans ces conditions, il ne se forme pas de chlorobromure du type TlX^3. Le produit qu'on obtient se présente sous forme d'une poudre jaune, pour laquelle la formule $Tl^3Cl^2Br^4$ ne saurait être mise en doute, quoique les analyses conduisent à un léger excès de chlore, par suite de la difficulté qu'on a pour effectuer la transformation totale (³).

» *Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de sulfure de carbone.* — La réaction est complexe. Deux phénomènes se produisent en même temps : 1° bromuration et mise en liberté du chlore du chlorure thalleux ; 2° action des halogènes sur le sulfure de carbone. En opérant convenablement, on peut ainsi transformer le chlorure thalleux, et cela complètement, en bromure $TlBr^2$. En présence d'une grande quantité de solvant, la transformation, quoique totale, est cependant pénible.

(¹) *Comptes rendus*, 26 novembre et 24 décembre 1900; 14 janvier 1901.

(²) Le détail des expériences sera publié ultérieurement dans le *Bulletin de la Société chimique*.

(³) Analyse :

Trouvé..........	Cl : 7,80	Br : 30,98
Calculé..........	Cl : 7,07	Br : 31,90

» Pendant la bromuration, on perçoit une odeur intense d'halogénure de soufre, et même la liqueur se sillonne, dans des circonstances appropriées, de longues aiguilles incolores. Celles-ci représentent très vraisemblablement des combinaisons analogues à celles mentionnées par Hell et Urech ([1]), et pour lesquelles ces chimistes ont proposé les formules

$$CS^2Br^4, \quad C^2Br^6S^3 \quad \text{et} \quad C^9Br^4S^4 + 2H^2O.$$

» Les combinaisons de ce genre sont du reste très peu connues. Elles peuvent être obtenues avec une extrême facilité à partir de TlCl, Br et CS^2. Je suis actuellement occupé à élucider leur histoire.

» *Action du brome sur le chlorure thalleux en présence de tétrachlorure de carbone.* — Même en présence d'un excès de brome, on n'arrive pas au chlorobromure thallique. Comme dans le cas de la bromuration en présence de chloroforme, il se forme le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$.

» Toutefois, si le tétrachlorure de carbone renferme de très petites quantités de sulfure de carbone, comme cela arrive fréquemment, la réaction se passe comme en présence de ce dernier solvant. On tend à la formation du bibromure ([2]).

» Il s'ensuit que les différents solvants se comportent ici absolument comme l'eau, exception faite, bien entendu, des solvants susceptibles d'entrer en réaction. Lorsqu'on emploie, en particulier, le sulfure de carbone, le chlorure thalleux se conduit comme un *porteur d'halogène*. C'est un fait connu depuis bien longtemps; mais, ce qui est digne de remarque et paraît résulter des expériences précédentes, étant donnée la formation du bibromure $TlBr^2$ et non celle du chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$, c'est l'entrée en jeu dans la réaction du chlorure thalleux. Celui-ci est susceptible d'échanger complètement son chlore contre du brome.

» Il se rapproche ainsi du chlorure ferrique, qui permet, comme je l'ai démontré ([3]), même dans la série aromatique, d'effectuer la substitution du chlore au brome ou à l'iode.

» *Action du brome sur le chlorure thalleux par voie sèche.* — Si l'on opère par voie sèche, en faisant passer un courant de vapeurs de brome sur du chlorure thalleux, l'absorption se fait d'abord d'une façon très rapide, et devient de plus en plus lente. Que l'on opère à froid ou à chaud, le produit résultant est toujours le même; c'est le chlorobromure d'addition TlClBr ([4]).

([1]) *Berichte*, t. XV, p. 990, et t. XVI, p. 1144.

([2]) Analyse :

Trouvé............	Br : 39,31	39,69	Cl : 2,13	2,10
Calculé............	Br : 43,9			

([3]) *Comptes rendus*, 18 juillet 1898.

([4]) Analyse :

Trouvé...	Br (valeurs limites) : 25,50	24,86	Cl : 10,61	11,06
Calculé...	Br................ : 25,03			11,11

» Pour préparer facilement ce nouveau composé, le mieux est d'opérer soit à froid, soit en tube scellé en présence d'un excès de brome, à température peu élevée (100°-120° par exemple).

» Si l'on opère à température de fusion du chlorure, la masse fondue n'absorbe le brome que très lentement, si bien que la saturation exige un temps considérable, surtout si l'on opère sur plusieurs grammes de matières (15gr à 20gr par exemple).

» Ce composé partage les propriétés des chlorure et bromure correspondants. Il est d'un jaune plus foncé que le chlorure. Comme lui, il fonce rapidement de couleur lorsqu'on le chauffe et reprend sa teinte primitive par refroidissement. L'eau le décompose rapidement avec formation de chlorobromure du type Tl^2X^3.

» *En résumé*, il est bien établi par cette Note que :

» 1° Le brome en excès réagit sur le chlorure thalleux, en présence de solvants non susceptibles d'entrer en réaction en donnant le chlorobromure $Tl^3Cl^2Br^4$.

» 2° En présence de solvants, tels que le sulfure de carbone susceptible de se combiner aux halogènes, le chlorure thalleux tend à se transformer en bibromure $TlBr^2$. La transformation est totale pour une quantité suffisante de brome.

» 3° Par voie sèche, on obtient des produits d'addition normaux du chlorure thalleux. En présence d'un excès de brome, c'est le chlorobromure TlClBr qui prend naissance.

» 4° Le déplacement apparent du chlore par le brome doit être attribué à la formation de composés intermédiaires peu stables susceptibles d'entrer ensuite en réaction avec le solvant.

» La production d'un chlorobromure thallique semble, par suite, ne devoir être tentée avec succès que par voie humide.

» L'étude de ces chlorobromures se poursuit régulièrement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Des réactions de l'acétylène avec le chlorure cuivreux dissous dans une solution neutre de chlorure de potassium.* Note de M. **R. Chavastelon.**

« Dans de précédentes Communications [1], j'ai décrit les combinaisons cristallisées que forme l'acétylène avec le chlorure cuivreux et le chlorure de potassium, au sein d'une solution acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

---

(1) *Comptes rendus*, 4 juillet 1898, 11 et 25 juin 1900, 2 juillet 1900.

J'ai établi les relations existant entre ces derniers composés et celui, plus simple,

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.$$

» En étudiant l'action, sur les cristaux de chaque espèce, des solutions neutres de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium, à divers degrés de concentration, j'ai pu expliquer la fréquente apparition, au sein des solutions neutres soumises à l'action de l'acétylène, du composé violet pourpre

$$C^2H^2Cu^2Cl^2Cu^2O.$$

» 1° Une solution neutre et saturée de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium à 20 pour 100 transforme en cristaux de couleur jaune de chrome

$$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2,$$

les cristaux incolores

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2$$

et

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl,$$

sans formation du composé violet pourpre.

» 2° La même solution, étendue de $\frac{2}{3}$ environ d'eau, peut encore dissoudre le composé jaune et ramener à l'état de composé jaune des cristaux de

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl,$$

mais elle dissocie partiellement le composé

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.$$

» Le composé violet pourpre prend naissance et la liqueur devient acide. Or, si l'on soumet à l'action d'un courant d'acétylène, dont le débit est de 5^{lit} à l'heure, la solution saturée et neutre de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium et la même solution étendue de $\frac{2}{3}$ d'eau, en faisant varier seulement le degré d'agitation de la liqueur, on observe les phénomènes suivants :

» *Solution saturée.* — A. La liqueur est au repos; le tube abducteur de gaz débouche au-dessus du niveau du liquide et à une faible distance de la surface.

» Immédiatement apparaît le précipité violet pourpre, d'abord sur les parois encore mouillées par la solution, puis à la surface de la liqueur. Au bout de peu de temps il constitue une bouillie homogène.

» La liqueur renferme de l'acide chlorhydrique libre.

» B. Le tube abducteur débouche à 1^{cm} environ au-dessous de la surface du liquide et le passage du gaz provoque une certaine agitation de la liqueur.

» Le précipité violet pourpre apparaît encore sur les parois, hors du liquide, puis à la surface de la liqueur dans la zone la plus éloignée du centre d'agitation. En même temps, la liqueur, devenue acide, jaunit; le précipité violet pourpre n'augmente plus que faiblement et se trouve bientôt mélangé de cristaux jaunes.

» C. Tandis que barbote le gaz comme dans B, on agite latéralement, alternativement dans un sens et dans l'autre, de manière à renouveler constamment les points de contact du gaz et du liquide.

» Il n'y a pas formation de précipité violet pourpre, et au sein de la liqueur restée neutre, devenue rapidement jaune, se déposent des cristaux jaunes.

» *Solution étendue.* — Qu'elle soit agitée ou au repos, elle ne fournit que le composé violet pourpre.

» J'ajouterai qu'avec une telle solution le résultat reste le même avec un débit de gaz de 1^{lit} à l'heure.

» L'apparition du précipité violet pourpre sur les parois du vase et à la surface de la liqueur au repos résulte de la formation immédiate du composé le plus riche en acétylène

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2$$

et de sa dissociation rapide.

» En effet, la couche mince de liquide dans laquelle il prend naissance au contact d'un excès d'acétylène est, par suite, dépouillée d'une partie du chlorure cuivreux dissous.

» Le liquide non renouvelé qui la constitue, appauvri en chlorure cuivreux, agit sur ce composé ainsi qu'une solution faible de chlorure cuivreux dans la même proportion de chlorure de potassium. La transformation

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2 + 3Cu^2Cl^2 + 2KCl = C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2$$

ne peut avoir lieu, et la dissociation se produit comme au contact d'une solution de chlorure de potassium ou de l'eau pure d'après l'équation

$$(C^2H^2Cu^2Cl^2)^2 + H^2O = C^2H^2 + C^2H^2.Cu^2Cl^2, Cu^2O + 2HCl.$$

» La proportion d'acide chlorhydrique est insuffisante pour donner lieu, à la température ordinaire, à la réaction inverse et le précipité violet pourpre se dépose au fur et à mesure de sa formation.

» Les mêmes transformations ont lieu progressivement dans les tranches successives de la solution au repos.

» L'agitation a pour effet d'amener constamment au contact du premier composé formé une quantité suffisante de chlorure cuivreux et en même

temps de chlorure de potassium pour que, à leurs dépens, puisse se constituer immédiatement le composé jaune

$$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2$$

stable dans ce milieu. Ce dernier absorbe à son tour de l'acétylène pour devenir

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl.$$

» *En résumé,* l'action de l'acétylène sur une solution saturée et neutre de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium conduit à des résultats identiques, que cette solution soit acide ou neutre. Dans le cas d'une solution neutre, et quelle que soit la vitesse du courant gazeux, une agitation active est nécessaire. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation du cobalt et du nickel par la voie électrolytique*. Note de M. **Dimitry Balachowsky**, présentée par M. Moissan.

« D'une façon générale, pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre, il n'existe qu'une méthode purement chimique assez longue et assez délicate. Jusqu'à présent nous ne connaissions aucune méthode électrolytique pour obtenir cette séparation : nous n'avions même aucun principe nous permettant de concevoir par quelle voie nous pourrions y parvenir, à l'exception toutefois de cette remarque de Le Blanc que, à son avis, le procédé de l'*électrosténolyse* (1) pourrait être employé à isoler le cobalt en présence du nickel.

» On sait que toute la difficulté du problème tient à l'identité de la plupart des propriétés chimiques et physiques de ces deux métaux. Électriquement, dans toutes les méthodes, on dépose toujours le cobalt et le nickel sur la cathode, au moyen d'une solution alcaline et dans les mêmes conditions, par les mêmes voltage et ampérage (3^{volts} et 1^{amp} ND_{100}). Ce résultat se trouve, d'ailleurs, en parfait accord avec la théorie : car la différence de potentiel, qui est nécessaire pour déposer un métal (2)

$$\pi = \frac{RT}{n_e F} ln \frac{p}{P}.$$

(1) *Z. f. Electr. Chem.*, t. IV, p. 501; 1898.
(2) Le Blanc, Freudenberg, *Z. f. ph. Ch.*, t. XII; 1893. — Le Blanc, *Ibid.*, t. VIII, p. 299; 1891. — Bodlander, *Z. f. ph. Ch.*, t. XXVII, p. 56; 1893.

» Dans la formule précédente,

RT = les constantes des gaz (le travail osmotique);
n_e = valence; F = la quantité d'électricité;
p = la pression osmotique.

Ces valeurs sont identiques pour les deux métaux.

» Dans cette formule ([1]), il ne reste que P, pression de la solubilité, qui diffère un peu pour les deux métaux; mais cette différence est égale à $0^{atm},6$, ce qui donne une différence entre les deux potentiels, pour Co et Ni, de $0^{volt},1$.

» Par exemple : pour Co, dans $CoSO^4$,

$$\pi = 1^{volt},92; \qquad \pi_{Ni} = 2^{volts},09; \qquad \Delta\,(\text{différence}) = 0^{volt},17;$$

pour Co, dans $NiCl^2$,

$$\Delta = 0^{volt},03.$$

» Or comme, pendant l'électrolyse, on opère au début avec une solution d'une concentration de $\frac{1}{10}$ et pour déposer les dernières traces de métal on doit opérer à la fin avec une solution de 0,000001 (normale), on voit qu'il faut dans ce cas augmenter le voltage pour les métaux bi-équivalents en moyenne de $0^{volt},15$; et toute différence disparaît.

» *Méthode* (I). — Notre méthode de séparation électrolytique du nickel et du cobalt consiste dans l'emploi d'une solution acétique de ces deux métaux. A cette solution nous ajoutons pour $0^{gr},3$ du métal, 3^{gr} de sulfocyanate d'ammoniaque, 1^{gr} d'urée et 1^{cc} à 2^{cc} d'ammoniaque, pour neutraliser l'excès d'acide acétique, nous devons avoir au total 100^{cc} de liquide dans la capsule de Classen. Le *voltage* avec lequel nous opérons doit atteindre *au maximum un volt;* l'*ampérage* $0^{amp},8$ *pour* ND_{100} *minimum*, la température étant de 70° à 80°. Le temps nécessaire est de une heure et demie.

» Il faut absolument avoir de $0^{amp},8$ à 1^{amp} ND_{100}. Nous avons remarqué, en effet, qu'avec un petit ampérage (avec $0^{amp},4$ à $0^{amp},5$) nous obtenions la précipitation de Co avec Ni; et c'est seulement avec $0^{amp},8$ qu'on obtient la séparation de Co de Ni. Ainsi les plus petites quantités de Fe, Mn, Bi, entraînent avec elles une quantité notable de Co, d'où la nécessité d'une plus grande pureté des vases et des réactifs.

» Il nous a été donné d'observer ce rôle important de l'ampérage dans beaucoup de cas. Et nous pensons que c'est seulement avec $0^{amp},8$-1^{amp} que les ions Co restent dans un état de complexité tel qu'un courant de 1^{volt} ne peut les entraîner sur

---

([1]) Neumann, *Z. f. ph. Ch.*, t. XIX, p. 229; 1894.

l'électrode. En abaissant l'ampérage ($0^{amp},2$-$0^{amp},6$), même avec $0^{volt},8$, on obtient donc le dépôt du cobalt.

» En employant cette méthode on recueille sur la cathode, le nickel, qui contient le *soufre*, et nous pouvons même, en nous appuyant sur les résultats obtenus, conclure que Ni et Co se précipitent à l'état de sulfures : l'un, de nickel, sous le courant de 1^{volt}; l'autre, de cobalt, au-dessus de $1^{volt},2$. Nous poursuivons nos recherches afin d'obtenir des sulfures de nickel et de cobalt ayant une composition bien définie, ce qui, pensons-nous, permettra de déduire le poids atomique du cobalt et du nickel.

» Le nickel étant ainsi séparé à l'état de sulfure, nous le dépolarisons, ou bien nous le dissolvons dans 4^{cc} ou 5^{cc} d'acide azotique ; nous nous débarrassons du soufre par filtration, puis nous évaporons jusqu'à 100^{cc}, et nous neutralisons la solution avec de l'ammoniaque.

» Enfin, nous l'électrolysons par la méthode de M. Classen (¹) (pour $0^{gr},4$ du métal, 4^{gr} à 5^{gr} d'oxalate d'ammonium; $0^{amp},8$ à 1^{amp} ND_{100}; 60° à 70°, $1^{h},5$ à 2^{h}), ou par notre méthode, qui consiste à employer : pour $0^{gr},3$ du métal (cobalt ou nickel) dans une solution acétique et neutralisée par l'ammoniaque, 1^{gr} d'acide succinique et $1^{gr},5$ d'urée. On électrolyse dans les conditions suivantes : 70° à 80°; $3^{volts},5$; $0^{amp},8$ à 1^{amp} ND_{100}, en deux ou trois heures pour le cobalt et quatre heures pour le nickel. La réaction doit être toujours acidulée. Notre méthode est intéressante à ce point de vue qu'elle est la seule, de toutes celles que nous connaissons, qui donne le dépôt du cobalt et du nickel dans une solution acidulée; la possibilité d'une telle méthode avait été contestée par Fresenius et Bergmann (²).

» On évapore enfin au bain-marie la solution qui contient le *cobalt* après qu'on a précipité tout le nickel, en ajoutant 5^{cc} d'acide azotique; on évapore à 100^{cc}; on se débarrasse du soufre par filtration ; on neutralise avec du carbonate d'ammoniaque et l'on électrolyse soit d'après la méthode de M. Classen, soit d'après la nôtre.

» Nous avons commencé par doser par la méthode de Classen et la nôtre le poids de nickel et celui de cobalt contenus dans des solutions étendues titrées de ces sels.

» 10^{cc} d'acétate de chaque solution renfermaient : Ni, $0^{gr},3015$; Co, $0^{gr},2700$.

» Voici un Tableau de quelques-unes de nos analyses d'après notre

---

(¹) Dr A. Classen, *Qualitative Analyse durch Electrolyse*, IV Auflage; 1897.

(²) *Z. f. an. Ch.*, t. XIX, p. 315.

méthode (I), c'est-à-dire : pour $0^{gr},3$ de nickel ou de cobalt en prenant 1^{gr} d'urée; 3^{gr} de sulfocyanate d'ammoniaque et $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'ammoniaque; $V = 1^{volt}$; $0^{amp},8$-1^{amp} de ND_{100}; $t^0 = 75^o$-80°.

	Quantités de sels prises.	Nickel et cobalt avec soufre.	Nickel et cobalt métal.	
1°.	10^{cc} d'acétate de Ni.........	0,3650	0,3023	1°
	10 d'acétate de Co.........	0,3127	0,2725	
2°.	10 d'acétate de Ni.........	0,3675	0,306	2°
	10 d'acétate de Co	0,3100	0,272	
3°.	10 d'acétate de Ni.........	0,3640	0,305	3°
	10 d'acétate de Co	0,3152	0,275	
4°.	20 d'acétate de Ni	0,7294	0,6014	4° (1)
	10 d'acétate de Co	0,3217	0,2730	
5°.	10 d'acétate de Ni	0,3742	0,3048	5°
	15 d'acétate de Co	0,3190	0,2721	

» La méthode avec le sulfocyanure d'ammoniaque ci-dessus décrite nous a donné des résultats concordants, surtout pour la séparation du fer et du manganèse, séparation qui fera l'objet d'une de nos prochaines Communications. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de contact sur les alcools secondaires et tertiaires.* Note de M. A. TRILLAT, présentée par M. Duclaux.

« Dans une Note antérieure [2], j'ai indiqué que, sous l'influence de l'action de contact d'une spirale de platine, les alcools primaires de la série grasse étaient partiellement transformés en aldéhydes correspondantes. Il était intéressant de savoir comment se comporteraient les alcools secondaires et tertiaires, et dans ce but je les ai soumis au même traitement avec le même appareil.

» J'ai opéré sur les alcools secondaires suivants : alcools *isopropylique, butylique, amylique* et *octylique*.

» *Alcool isopropylique* : $CH^3.CHOH.CH^3$. — L'alcool isopropylique du commerce contient souvent de l'acétone comme impureté : il doit faire l'objet d'une purification soignée. $37^{gr},5$ d'alcool ont pu être entraînés par un courant d'air sur la spirale

---

(1) Temps employé, $2^h 5^m$.
(2) *Comptes rendus*, 20 mai 1901.

de platine préalablement chauffée. Après quelques instants, on peut supprimer le chauffage; la spirale se maintient au rouge sombre sous l'influence de l'oxydation. Sur les $37^{gr},5$ d'alcool, on a recueilli 25^{cc} de liquide, le restant ayant été entraîné par l'aspiration. Ce liquide, neutre aux indicateurs, a fourni par addition d'éther et de bisulfite de sodium un abondant précipité cristallin d'où l'on a pu extraire de l'acétone diméthylique par la méthode habituelle. Le rendement a été de 16 pour 100; le restant du liquide était de l'alcool isopropylique non transformé.

» L'oxydation de l'alcool isopropylique par l'action de contact à chaud se fait avec une facilité égale à celle de l'alcool éthylique : c'est le meilleur exemple à signaler parmi les alcools secondaires.

» *Alcool butylique secondaire :* $CH^3 CH OH . CH^2 CH^3$. — L'alcool butylique employé ne donnait aucune trace de réduction avec les réactifs. On a opéré comme précédemment; les produits liquides condensés ont été rectifiés, puis traités à l'éther et au bisulfite de sodium. La combinaison bisulfitique non cristallisée a été décomposée par du carbonate de sodium. Par distillation, on a obtenu $2^{gr},5$ d'un liquide qui a été caractérisé comme étant de la méthyléthylcétone :

$$CO\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}.$$

» *Alcool amylique secondaire :* $(C^2H^5)^2 . CH . OH$. — L'alcool qui a servi aux essais a été préparé en faisant agir du zinc sur un mélange de formiate et d'iodure d'éthyle. Par oxydation, on a obtenu une très petite quantité de liquide qui a fourni les propriétés d'une cétone et non celles d'une aldéhyde. Oxydé par le bichromate de potasse, il a donné lieu à un dégagement d'acide acétique. Le peu de matière dont on disposait n'a pas permis de faire une identification plus complète.

» *Alcool octylique secondaire* (méthylhexylcarbinol) : $CH^3.CH.OH.C^6H^{13}$. — Étant donné le point d'ébullition élevé de cet alcool, l'entraînement de ses vapeurs s'est fait dans le voisinage de 100°. Les couches huileuses provenant des flacons condenseurs ont donné avec le bisulfite de sodium un précipité gélatineux soluble dans l'eau qui, chauffé en présence du carbonate de soude, a fourni un liquide distillant à 171°-172°, ne réduisant pas la solution d'argent ammoniacale. Traité par l'hydroxylamine, il a donné une oxime bouillant vers 221°. Le produit obtenu est donc bien la méthylhexylcétone :

$$CO\begin{cases}CH^3\\C^6H^{13},\end{cases}$$

et la fonction cétonique de l'alcool caprylique est démontrée une fois de plus.

» Pour étudier l'action de contact sur les *alcools tertiaires,* je me suis adressé à l'alcool butylique et à l'alcool amylique.

» Il était particulièrement intéressant de se rendre compte des résultats que pouvaient fournir ces alcools qui, théoriquement, par oxydation, ne peuvent pas donner naissance à l'aldéhyde correspondante. On sait, en effet, que dans ce cas le radical hydrocarboné le plus simple reste géné-

ralement uni au groupe COH pour former un acide, tandis que les autres groupes s'oxydent de leur côté. C'est ainsi que le diméthyléthylcarbinol donne de l'acide acétique et de l'acide carbonique. On peut donc prévoir aussi dans l'action de contact une désagrégation de la molécule.

» *Alcool butylique tertiaire :* $(CH^3)^3C.OH$. — Cet alcool est facilement entraînable. Après quelques minutes de passage sur la spirale de platine, on constate que celle-ci se maintient à l'état incandescent sous l'influence de l'action chimique. Ce fait est remarquable, car on se trouve en présence d'une réaction différente des précédentes. L'analyse des produits oxydés a porté sur la recherche des dérivés aldéhydiques et cétoniques, ainsi que sur celle des acides. L'acidité totale était à peine sensible; j'ai reconnu qu'il s'était formé des quantités notables d'acétone et d'une aldéhyde que j'ai facilement caractérisée comme étant l'aldéhyde formique, à l'exclusion d'autres aldéhydes de la série grasse. Pour me rendre compte de ce résultat j'ai oxydé de l'acétone par la spirale de platine, et j'ai obtenu de l'aldéhyde formique. Ce corps provient donc en partie de la transformation ultérieure de l'acétone et probablement aussi de l'oxydation directe du troisième groupement méthylique de l'alcool, suivant le schéma :

$$COH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases} + 2O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + CH^2O + H^2O.$$

L'alcool *amylique tertiaire* (diméthyléthylcarbinol) $(CH^3)^2.C^2H^5.C.OH$ a donné des résultats tout à fait analogues : formation d'acétone et d'aldéhyde formique [1].

» On voit donc, d'après ces expériences, que l'action de la spirale de platine se manifeste non seulement sur les alcools primaires, mais aussi sur les alcools secondaires et tertiaires, pour fournir soit des cétones seules, soit des cétones et de la formaldéhyde. Dans tous ces cas, la chaleur dégagée par la réaction chimique est suffisante pour maintenir la spirale de platine à l'état incandescent. »

BOTANIQUE. — *Sur l'organogénie florale des Disciflores.* Note de M. L. **Beille**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Nos connaissances sur le développement de la fleur sont encore très imparfaites; il est nécessaire de reprendre la plupart des observations anté-

(1) Ces résultats confirment ceux qui viennent d'être récemment publiés par MM. Mulliken, Brown et French (*Amer. Journ.*, t. XXV, p. 111).

rieures, d'utiliser dans ces recherches la dissection, sous la loupe, de fleurs très jeunes et la méthode des coupes sériées, et de décrire dans chaque cas l'évolution externe des organes floraux, la distribution des faisceaux vasculaires et l'histogenèse.

» Ces procédés de recherches appliqués aux Disciflores nous ont permis d'établir plusieurs faits généraux relatifs au développement floral et à l'importance de l'androcée pour la division systématique de ce groupe, où les botanistes modernes rangent, avec Drude, les classes des *Tricocceæ*, des *Terebenthineæ*, des *Æsculeæ* et des *Franguleæ*.

» Le bourgeon floral est constitué comme un point végétatif par trois couches superposées (dermatogène, périblème, plérome); il se différencie bientôt en deux portions dont la supérieure forme le réceptacle, l'inférieure le pédicelle; dans certains cas, l'accroissement de ce dernier s'effectue en deux périodes distinctes et la place du méristème qui a produit cet allongement secondaire est indiquée par un rétrécissement qu'on a appelé *articulation* (fleurs mâles des *Euphorbia*, *Ricinus*, fleurs hermaphrodites des *Evonymus* et des *Kœlreuteria*, etc.).

» Les sépales apparaissent les premiers et dans l'ordre successif; ils s'accroissent très vite et recouvrent bientôt tout le réceptacle floral, les autres verticilles se montrent d'autant plus tardivement qu'ils sont plus rapprochés du sommet et les pièces d'un même rang apparaissent toutes à la fois.

» Les sépales, les pétales et les feuilles carpellaires naissent de la même manière par l'accroissement et la division tangentielle des cellules d'une même file du périblème suivis de la multiplication des éléments les plus voisins; les cellules procambiales se différencient aux dépens de cette rangée axiale et à la base de ces appendices, elles se prolongent en dehors dans le mamelon nouvellement formé et vont rejoindre en dedans les faisceaux du pédicelle.

» L'androcée des Disciflores se présente sous les types isostémone, polystémone ou diplostémone; dans ce dernier cas, les étamines externes peuvent être placées devant les sépales (*eudiplostémones*); mais parfois elles sont en face des pétales, les fleurs ne semblent plus obéir à la loi de l'alternance, elles sont dites *obdiplostémones*.

» Les jeunes mamelons staminaux se forment surtout aux dépens du périblème; ils sont indiqués sur les coupes par des massifs en forme de V à sommet interne, dans lesquels les cellules s'allongent et se cloisonnent transversalement. Dans les fleurs obdiplostémones, les mamelons alternes avec les sépales sont doubles; ils renferment à la fois les éléments d'un pétale et d'une étamine; ces deux parties s'accroissent d'abord simultanément, puis elles se séparent et donnent deux organes distincts. Ce mode de formation, autrefois observé par Pfeiffer dans les Ampélidées, se retrouve dans les Rutacées, Diosmées, Zygophyllées, Aurantiées, Simarubées, Rhamnées et dans trois genres d'Euphorbiacées à fleurs pétalées (*Cluytia, Jatropha, Codiœum*). L'obdiplostémonie ne peut pas être envisagée comme une simple modification de la

diplostémonie; elle est caractérisée par l'origine et la position externe des étamines épipétales et par ce fait que, si des variations interviennent (dédoublement, avortement partiel ou total), elles affectent à la fois et de la même manière toutes les étamines d'un même rang. Dans la plupart des fleurs obdiplostémones, les carpelles sont épipétales, mais ils peuvent occuper une situation inverse.

» Dans les Disciflores eudiplostémones, les étamines externes sont épisépales, les autres apparaissent plus tard et dans leur intervalle; l'avortement se manifeste à la fois et indistinctement sur les étamines des deux groupes; dans ce cas la distribution des faisceaux vasculaires permet de retrouver la place des étamines disparues (Sapindacées, Acérinées, Hippocastanées).

» La formation du gynécée est semblable dans toutes les Disciflores, la position des placentas est très variable, mais l'axe ne dépasse pas le niveau d'insertion des feuilles carpellaires; dans les Euphorbiacées et les Rutacées, on trouve au centre de l'ovaire un prolongement (columelle) que Payer et Baillon croyaient axile, mais dont la nature appendiculaire est démontrée par la méthode anatomique et l'histogenèse.

» Quelles que soient sa forme et la position qu'il occupe sur le réceptacle floral, le disque naît toujours de la même manière, après la formation des verticilles floraux et à la suite de la division répétée des cellules sous-épidermiques. Ces renflements réceptaculaires sont constitués par des éléments cellulaires plus petits que tous les autres, à parois très minces, à contenu très granuleux et riche en matières sucrées; ils renferment parfois des laticifères (*Codiœum*) ou des faisceaux fibro-vasculaires localisés à leur base et incomplètement différenciés; les réserves sucrées de la fleur qui peuvent, ainsi que l'a démontré M. G. Bonnier, se localiser dans tous les organes appendiculaires, s'accumulent surtout dans ces émergences.

» Le mode de développement et la disposition de l'androcée permettent de distinguer trois séries principales dans les Disciflores :

» 1° Les Euphorbiacées, où l'on trouve des genres à androcée isostémone, diplostémone, polystémone et des genres où l'obdiplostémonie est déjà bien indiquée;

» 2° Les *Disciflores obdiplostémones*, où le type complet se trouve réalisé dans les Rutacées, Diosmées, Zygophyllées, Aurantiées, Anacardiées, et qui se simplifient par la disparition de l'un des deux verticilles dans les Rhamnées, Ampélidées, Célastrinées, Staphyléacées, Ilicinées;

» 3° Les *Disciflores eudiplostémones*, dont le type complet se retrouve dans les Méliacées et les Coriariées, et dont les types, simplifiés par avortement, sont représentés par les Sapindacées, Hippocastanées, Acérinées, etc.

» Cette classification correspond à peu près à celles que Drude et Radkofer ont établies d'après les caractères floraux seuls ou d'après l'ensemble des caractères floraux et des caractères végétatifs. »

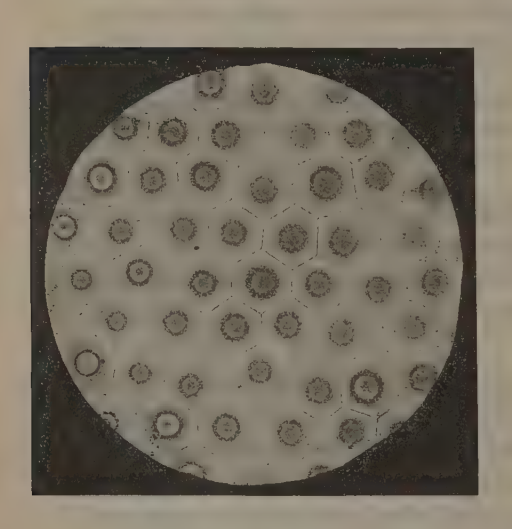
PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Diffusion dans la gélatine.* Note de M. S. Leduc, présentée par M. d'Arsonval.

« Les gouttes de liquide déposées sur une couche gélatineuse répandue sur une plaque de verre diffusent régulièrement.

» La vitesse de diffusion diminue rapidement lorsque augmente la concentration de la solution de gélatine, ce qui infirme l'opinion que la diffusion se fait dans les substances gélatineuses comme dans l'eau pure.

» Lorsqu'on fait diffuser, près les unes des autres, des gouttes symétriquement placées de liquides précipitant au contact, on obtient, tracées par les lignes de contact, des figures géométriques.

» Par des centres de diffusion multiples, on peut reproduire les formes



Cellules produites par la diffusion d'une solution de ferrocyanure de potassium dans la gélatine.

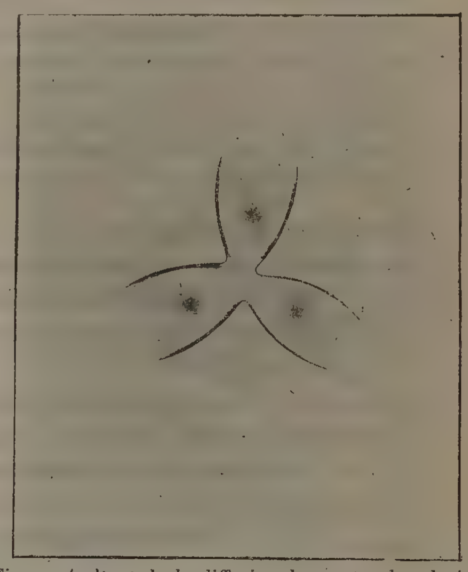


Figure résultant de la diffusion de gouttes de solutions de sulfate de cuivre et de ferrocyanure de potassium.

des cellules des tissus vivants, avec la membrane d'enveloppe polyédrique, le plasma intérieur et le noyau. Il n'est nullement nécessaire d'employer à cet effet des solutions différentes. Les gouttes d'une même solution (ferrocyanure de potassium), lorsqu'elles se rencontrent avec une tension osmotique convenable, ne se pénètrent point, mais forment des cellules

polyédriques régulières, accolées les unes aux autres par leurs membranes d'enveloppe, contenant un plasma séparé de la membrane, et un noyau formé par la goutte, centre de diffusion.

» La différenciation d'où résultent les cellules produites avec une même solution paraît attribuable aux différences de vitesse des ions. Le procédé semble donner la démonstration directe de l'indépendance des ions dans la diffusion. Une goutte de sulfate de cuivre laisse au centre une tache jaune de cuivre métallique, entourée d'une couronne translucide, probablement de gélatine modifiée par le radical acide. Une goutte de solution de chlorure de calcium sur de la gélatine colorée par une solution alcaline de phtaléine du phénol forme un cercle avec augmentation de la coloration attribuable à l'ion calcium, entouré d'une couronne décolorée par l'ion chlore.

» Le diamètre des gouttes d'un même liquide, diffusées dans des temps égaux, varie comme la concentration de la solution. Les lignes de rencontre des gouttes diffusées sont droites lorsque les solutions sont isotoniques; elles sont d'autant plus courbes que la différence de tension osmotique des liquides est plus grande. La convexité se trouve du côté de la solution hypertonique, la concavité du côté du liquide hypotonique.

» Une solution de ferrocyanure de potassium, diffusant dans de la gélatine contenant une très petite quantité de sulfate de fer, donne des anneaux concentriques, alternativement bleus et transparents, visibles à la loupe et même à l'œil nu. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence de l'oxyde de carbone dans le sang du nouveau-né.* Note de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. Armand Gautier.

« Le fait que le sang des animaux de laboratoire contient des gaz combustibles, de l'hydrogène en particulier, a été démontré, il y a déjà plusieurs années, par M. Gréhant [1].

» A la suite d'un travail que nous avons publié en collaboration, M. Desgrez et moi, sur la décomposition partielle du chloroforme dans

---

(1) N. Gréhant, *Les gaz du sang*, p. 119. (*Encyclopédie des Aide-Mémoire* de Léauté.)

l'organisme avec production d'oxyde de carbone (1), M. de Saint-Martin (2), reprenant nos expériences, confirmait la présence de l'oxyde de carbone dans le sang des animaux anesthésiés et le signalait, en outre, dans les gaz extraits du sang de chien normal (3). A cette époque, cet auteur émettait l'hypothèse que ce gaz ne préexiste pas dans le sang, mais qu'il provient de l'action de l'acide organique employé pour l'extraction (acide tartrique) sur une substance organique contenue dans le sang.

» Tel ne fut pas notre avis, pour les raisons toutes théoriques, il est vrai, que nous avons développées dans nos publications (4), et sans formuler aucune hypothèse sur son origine, nous avons été conduits à admettre l'existence normale de l'oxyde de carbone dans le sang des chiens vivant à Paris.

» D'ailleurs, postérieurement et après de nouvelles expériences, M. de Saint-Martin (5) abandonnait son hypothèse de l'action des réactifs sur le sang.

» Enfin, pour compléter ce rapide exposé, dans deux Communications faites à l'Académie des Sciences (6) j'ai donné, d'après une moyenne de dix-sept dosages d'oxyde de carbone dans le sang de chien vivant à Paris, le chiffre de $0^{cc},145$ pour 100^{cc} de sang, et d'une série d'expériences, qui toutefois ne tranchent pas la question d'une façon définitive, j'ai cru pou-

---

(1) A. Desgrez et M. Nicloux, *Sur la décomposition du chloroforme dans l'organisme* (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 973; 1897).

(2) L. de Saint-Martin, *Les inhalations de chloroforme déterminent-elles la production d'oxyde de carbone dans le sang?* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 533; 1898).

(3) Cela ne peut infirmer en rien le fait de la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme avec production d'oxyde de carbone; car, au moment de l'anesthésie, la proportion de ce gaz dans le sang est deux, trois, quatre et même cinq fois ce qu'elle est dans le sang normal.

(4) A. Desgrez et M. Nicloux, *Recherches sur un mode de décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 758; 1898; *Archives de Physiologie*, 5e série, t. X, p. 377-385; 1898).

(5) L. de Saint-Martin, *Sur le dosage de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air et dans le sang normal* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1036; 1898).

(6) *Sur l'oxyde de carbone contenu normalement dans le sang* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1526; 1898). — *Influence de l'asphyxie sur la teneur du sang en oxyde de carbone. Production d'oxyde de carbone dans l'organisme* (*Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1595; 1898, et *Archives de Physiologie*, 5e série, t. X, p. 434-443; 1898).

voir conclure que l'oxyde de carbone peut être considéré comme un produit élaboré normalement dans l'organisme.

» Les recherches que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui à l'Académie sont la continuation des travaux précédents; elles n'apportent pas encore la solution définitive de la question de savoir si le gaz oxyde de carbone provient de l'air (on sait que M. Armand Gautier a signalé, dans celui de Paris, une trace d'oxyde de carbone), ou bien si l'on doit considérer ce gaz comme un produit normal de l'organisme. Mais ces recherches démontrent un fait intéressant, à savoir : la présence constante de l'oxyde de carbone dans le sang des nouveau-nés, à Paris.

» Pour le démontrer, au moment de la naissance, on sectionne le cordon; il s'écoule un certain volume de sang fœtal, lequel est immédiatement défibriné. Les gaz du sang (20^{cc} au minimum) sont extraits dans le vide par la pompe à mercure en présence d'acide phosphorique en volume égal à celui du sang. Le résidu, après absorption de l'acide carbonique, est additionné de 200^{cc} d'air et mis à circuler dans mon petit appareil à acide iodique [1]. L'oxyde de carbone réduit l'acide iodique, l'iode est dégagé, recueilli dans une lessive alcaline et dosé [2].

» Dix dosages d'oxyde de carbone dans le sang de nouveau-nés, à Paris [3], clinique Tarnier, rue d'Assas, m'ont donné les résultats suivants. Pour 100^{cc} de sang : $CO = 0^{cc},10$; $0^{cc},12$; $0^{cc},13$; $0^{cc},11$; $0^{cc},14$; $0^{cc},08$; $0^{cc},10$; $0^{cc},10$; $0^{cc},11$; $0^{cc},13$, dont la moyenne est $0^{cc},11$.

» Nous venons d'admettre implicitement que le gaz extrait du sang dans le vide, gaz réduisant l'acide iodique à la température de 150° est de l'oxyde de carbone. Ceci est parfaitement légitime, car ni l'hydrogène ni le méthane, seuls autres gaz combustibles signalés jusqu'ici dans le sang, ne provoquent la réduction de l'acide iodique. Toutefois, j'ai pensé qu'il était utile d'en faire la démonstration complète, afin de lever toute espèce de doute à ce sujet. J'ai opéré ainsi qu'il suit :

» Les gaz furent extraits de 495^{cc} de sang fœtal. L'acide carbonique fut absorbé par

---

(1) Je rappelle encore que c'est M. Armand Gautier qui, le premier, appliqua la réaction de l'oxyde de carbone sur l'acide iodique au dosage de ce gaz dans l'air.

(2) Voir tous les détails du dosage dans mon Mémoire : *Dosage de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air* (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIV, p. 565-574; 1898) et le dessin de l'appareil dans les *Archives de Physiologie*, 5e série, t. X, p. 382; 1898).

(3) Je ne saurais trop remercier ici M. le professeur Budin de la bienveillance avec laquelle il a mis son service à ma disposition.

la potasse, l'oxygène par l'hydrosulfite de soude [1]. Du résidu final occupant un volume de $15^{cc},15$ on préleva $1^{cc},15$ pour lequel la quantité de gaz réduisant l'acide iodique comptée comme oxyde de carbone est de $0^{cc},037$. Les 14^{cc} restants furent agités pendant cinq minutes avec 6^{cc} de sang réduit [2] obtenu par l'action du vide à 40°. Le volume devint $13^{cc},5$. Ces $13^{cc},5$ remis à circuler dans mon appareil donnèrent une quantité d'iode infinitésimale. Quant aux 6^{cc} de sang, traités par le vide et l'acide phosphorique, ils fournirent un gaz réduisant l'acide iodique; la quantité d'iode mise en liberté était abondante, elle correspondait à $0^{cc},48$ d'oxyde de carbone à 0° et à 760, soit pour les $15^{cc},15$ provenant de 495^{cc} de sang : $0^{cc},52$.

» Ainsi donc le gaz extrait du sang dans les conditions précédentes :

» 1° Réduit l'acide iodique;

» 2° Est absorbable totalement par l'hémoglobine;

» 3° Dégagé de sa combinaison avec l'hémoglobine par le vide et l'acide phosphorique, il fournit de nouveau un gaz réduisant l'acide iodique.

» Ces réactions caractérisent l'oxyde de carbone et la quantité de ce gaz, tout calcul fait, correspond à $0^{cc},105$ pour 100^{cc} de sang.

» C'est l'identité presque absolue avec le chiffre moyen obtenu plus haut par analyse directe.

» *Conclusions.* — Le gaz oxyde de carbone se rencontre, à Paris, dans le sang des nouveau-nés.

» Sa quantité est en moyenne de $0^{cc},11$ pour 100^{cc} de sang. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur une différenciation biochimique des deux principaux ferments du vinaigre*. Note de MM. **Gab. Bertrand** et **R. Sazerac**, présentée par M. Duclaux.

« Tandis qu'au temps où Pasteur étudiait la fabrication du vinaigre on ne connaissait guère qu'une seule espèce de microbe capable de transformer l'alcool en acide acétique, aujourd'hui, grâce aux recherches de Hansen, de Brown, de Henneberg, de Beijerinck, etc., il est hors de doute qu'il existe plusieurs espèces de ferments acétiques.

» Malheureusement les recherches publiées sur ces petits êtres n'ont

---

(1) L'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse détermine une production d'oxyde de carbone dont la proportion est loin d'être négligeable. [Voir Berthelot (M.), *Comptes rendus,* t. CXXVI, 1898, p. 1066-1072.]

(2) J'ai eu le soin de vérifier que ce petit volume de sang fœtal n'apporte avec lui qu'une trace infinitésimale d'oxyde de carbone, $0^{cc},006$ environ.

pas été conduites suivant un plan unique, et l'on se trouve dans l'impossibilité de classer sûrement les espèces décrites. La bactérie du sorbose, étudiée par l'un de nous, se confond sans doute avec le *Bacterium xylinum* de Brown (1); mais où ranger, par exemple, le ferment gluconique de Boutroux, la bactérie acétifiante signalée par Duclaux? Ces deux microbes représentent-ils des espèces particulières, ou doit-on les rattacher à quelques-unes des formes décrites par les auteurs énumérés plus haut?

Ces questions, et d'autres analogues que l'on pourrait aisément se poser, sont d'autant plus difficiles à résoudre que l'on connaît à peine les fonctions physiologiques des microbes acétifiants, et, d'autre part, que ces êtres présentent, comme il ressort de diverses observations, notamment de celles publiées par Wermischeff (2), la plus grande variabilité d'aspect suivant les cultures.

Aussi croyons-nous intéressant de signaler un caractère différentiel particulièrement net que nous avons eu l'occasion d'observer en comparant entre elles, au point de vue physiologique, deux espèces de ferments acétiques bien connues chez nous : le mycoderme du vinaigre, ou *Mycoderma aceti* Pasteur, employé jusqu'ici d'une manière à peu près exclusive par les industriels, et la bactérie du sorbose, ou *Bacterium xylinum* Brown (3), utilisée dans les ménages sous le nom de *mère du vinaigre*.

» La *première espèce* est le ferment type étudié par Pasteur. Nous en avons examiné deux races, provenant l'une d'une fabrique d'Orléans, l'autre d'une fabrique de Paris.

» Dans les deux cas, des copeaux, récoltés avec toutes les précautions nécessaires, ont été transportés au laboratoire en flacons stérilisés. Là, à l'aide d'un mélange convenable de vin, de vinaigre et d'eau, filtré à la bougie Chamberland, on a procédé à plusieurs séries de culture, d'après la méthode des gouttes fractionnées. Et, pour être tout à fait sûr d'avoir affaire, chaque fois, à une espèce unique, on a préparé, avec ces cultures purifiées, des plaques de gélatine à l'alcool. Les semences étaient alors extraites de colonies isolées et mises de nouveau en culture dans le mélange de vin et de vinaigre. Le milieu, dit *minéral*, de Pasteur, se prête très bien aussi au développement de ces microbes.

» Les deux races de mycoderme acétique que nous avons ainsi obtenues diffèrent

---

(1) Gab. Bertrand, *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, t. I, p. 257; 1900.

(2) *Annales de l'Institut Pasteur*, p. 213; 1893.

(3) En 1886, Brown (*Journ. of the chemic. Soc.*, 1886) a isolé de la bière une espèce de ferment acétique qu'il a étudié sous le nom de *Bacterium aceti* Hansen. D'après Beijerinck (*Centralbl. f. Bakt.*, t. IV, 2e partie, p. 211; 1898), ce ferment ne serait pas le véritable *Mycoderma aceti*, mais une variété de *Bacterium rancens* Beij.

très peu l'une de l'autre; celle d'Orléans est seulement un peu plus active. Ainsi, on a ensemencé avec chacune d'elles des matras coniques renfermant 50^{cc} de bouillon de levure à 0,5 pour 100 d'extrait et environ 2^{cc},5 d'alcool. A la température de 28°, l'épaisseur du liquide étant de 1^{cm} environ, on a trouvé, en acide acétique :

	Après six jours.	Après dix jours.	Après dix-sept jours.
Avec le microbe d'Orléans	1^{gr},53	2^{gr},81	2^{gr},45
» » de Paris.........	1^{gr},43	2^{gr},35	2^{gr},52

» La *seconde espèce*, la bactérie du sorbose, provenait d'une culture spontanée sur jus de sorbier, isolée en 1896, et entretenue depuis avec soin. Nous rappellerons que cette espèce jouit, en dehors de son pouvoir acétifiant, de la propriété très remarquable de transformer la glycérine en un sucre particulier, réduisant à froid la liqueur de Fehling, sucre qui n'est autre chose que la dioxyacétone ou propanediolone. Il suffit d'ensemencer cette bactérie sur un liquide nutritif (eau de levure, bouillon peptoné, etc.) additionné de glycérine pour obtenir, déjà après deux à trois jours, un liquide précipitant le réactif cupro-alcalin en vert, puis en jaune, en jaune orangé et finalement en rouge, et ceci en l'espace de quelques secondes, quelques minutes tout au plus. Ce dernier cas se présente quand l'action du microbe est peu avancée et, par suite, la quantité de dioxyacétone peu abondante.

» Avec le *Mycoderma aceti*, au contraire, aucune trace de corps réducteur n'apparaît aux dépens de la glycérine. L'expérience a été faite de la manière suivante : une trentaine de matras coniques, d'environ 250^{cc} de capacité, ont reçu 50^{cc} de bouillon de levure à 0,5 pour 100 d'extrait, bouillon auquel on avait ajouté deux centièmes et demi environ de glycérine pure. Après stérilisation, une partie des matras a été ensemencée avec le microbe d'Orléans, une autre avec celui de Paris; enfin, quelques matras ont été conservés comme témoins.

» On a examiné, d'abord tous les jours, à la fin toutes les semaines, le contenu de ces matras, laissés dans une étuve à + 28°. L'acidité, très faible au début (1), a disparu peu à peu; jamais, même après deux et trois mois d'attente, le liquide de culture n'a présenté la moindre action sur le réactif cupro-potassique.

» L'expérience, reproduite deux fois, avec de nouveaux bouillons de levure, a toujours donné le même résultat. Dans l'une d'elles on a comparé quantitativement la composition du liquide de culture au commencement et à la fin. On a trouvé :

	Acidité			
	11 mars (début)	24 mai (fin)	Extrait total 24 mai	Glycérine (2) 24 mai
Avec le mycod. d'Orléans......	0,02	nulle	1^{gr},60	1^{gr},34
» » de Paris.......	»	»	1^{gr},60	1^{gr},33
Dans le bouillon témoin.......	»	0,02	1^{gr},67	1^{gr},63

(1) Le bouillon de levure avait été clarifié au blanc d'œuf avec addition d'une petite quantité d'acide acétique, nécessaire à la coagulation.

(2) Dans les dosages d'extrait total et de glycérine, il faut tenir compte de ce que la glycérine, simplement desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, retenait environ 15 pour 100 d'eau. Ici, la correction n'a pas été faite.

» Ainsi, tandis que la bactérie du sorbose oxyde rapidement la glycérine et la transforme en dioxyacétone, le mycoderme du vinaigre attaque à peine cette substance sans donner, d'ailleurs, d'autres produits que ceux qui correspondent à une combustion complète.

» En dehors de leur intérêt théorique, nous pensons que ces faits sont susceptibles de quelques applications. Nous avons l'intention de les étendre à la diagnose des ferments acétiques en général [1] et, prochainement, nous les utiliserons à propos de la composition et de l'analyse de certains vinaigres. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur les courants électrotoniques extrapolaires dans les nerfs sans myéline*. Note de M. **Mendelssohn**, présentée par M. d'Arsonval.

« Les données relatives à l'électrotonus du nerf sans myéline sont encore peu nombreuses et pour la plupart contradictoires. On est plus ou moins d'accord sur les modifications électrotoniques de l'excitabilité dans un nerf amyélinique, mais la question des phénomènes électromoteurs extrapolaires produits par le passage d'un courant constant à travers ce nerf est encore très controversée. D'après Biedermann, le nerf amyélinique ne présente que la phase anélectrotonique. Les recherches de Bornthau semblent plutôt plaider en faveur d'une analogie complète entre l'électrotonus d'un nerf à myéline et celui d'un nerf sans myéline. Enfin V. Netkuhl nie toute existence des phénomènes électromoteurs extrapolaires dans un nerf dépourvu de myéline.

» Vu la divergence d'opinions de ces trois expérimentateurs (et ce sont les seuls qui se sont occupés du sujet en question) et vu le grand intérêt que l'étude des manifestations électrotoniques extrapolaires du nerf sans myéline présente pour la théorie de l'électrotonus et par conséquent pour la théorie du processus de l'excitation des nerfs en général, j'ai

(1) Le *Bacterium rancens* Beij., d'après des recherches de Brown (*loc. cit.*), oxyde complètement la glycérine. Les *Bacterium Pasteurianum* Hansen et *Kützingianum* Hansen, d'après celles de Seifert (*Centralbl. f. Bakt.*, t. III, 2e partie; 1897), au contraire, n'auraient aucune action sur cet alcool. Aucun de ces auteurs n'a recherché si, à un moment quelconque, il y avait de la dioxyacétone dans les cultures. Cette substance, dont la production biochimique n'était d'ailleurs pas encore connue, aurait très bien pu apparaître comme produit intermédiaire dans les expériences de Brown, être dosée comme glycérine dans celles de Seifert.

cru utile de reprendre cette question et de l'étudier sur un grand nombre des nerfs sans myéline chez différents animaux invertébrés et particulièrement chez les Mollusques (Céphalopodes, Gastéropodes, Acéphales) et chez quelques Crustacés. La station zoologique d'Arcachon, où ces recherches ont été effectuées, présente, par le riche matériel que l'on y trouve, des conditions particulièrement favorables à ce genre d'expériences.

» La disposition de l'expérience fut celle qui est généralement usitée dans les recherches sur l'électrotonus. Un galvanomètre de Thompson très sensible servait de révélateur des courants recueillis sur le nerf au moyen des tubes dérivateurs impolarisables de du Bois-Reymond; quatre à six éléments de Daniell de dimension moyenne fournissaient le courant polarisateur pour le nerf en expérience. Les deux points de la surface longitudinale du nerf dérivés au galvanomètre étaient toujours autant que possible équipotentiels ou présentaient peut-être une très faible différence de potentiel qui ne produisait pas du reste de déviation de l'aiguille galvanométrique avant la fermeture du courant polarisateur.

» Il résulte de mes recherches que le passage d'un courant polarisateur à travers un nerf sans myéline produit, dans les parties extrapolaires de ce nerf, des phénomènes électromoteurs dont la quantité et la qualité varient chez les différents animaux et dans les différents nerfs chez le même animal. Dans la majorité des cas, les nerfs sans myéline volumineux présentent des courants électrotoniques aussi bien dans la zone anodique que dans la zone cathodique, mais les courants anélectrotoniques sont toujours beaucoup plus prononcés que les courants catélectrotoniques, et la fraction $\frac{A}{c}$, qui exprime ce rapport, est, d'une manière générale, beaucoup plus grande dans les nerfs sans myéline que dans les nerfs à myéline.

» Dans certains nerfs, pour la plupart très minces, la phase catélectrotonique peut faire complètement défaut; les courants anélectrotoniques constituent alors la seule manifestation de l'électrotonus, ils occupent toute la zone anodique et s'étendent souvent jusqu'à la proximité presque immédiate de la zone cathodique. Dans aucun cas je n'ai observé l'absence complète des phénomènes électrotoniques extrapolaires dans un nerf sans myéline. Il existe donc à cet égard une grande analogie entre le nerf myélinique et le nerf amyélinique. La différence entre ces deux espèces de nerfs consiste exclusivement dans la répartition polaire de deux phases électrotoniques. La phase anélectrotonique est plus grande et la phase catélectrotonique plus petite dans un nerf sans myéline.

» L'intensité des courants électrotoniques et surtout celle des courants anélectrotoniques dans un nerf dépourvu de myéline varie suivant la force du courant polarisateur, la longueur de la partie intrapolaire du nerf parcouru par le courant polarisateur et la longueur du trajet compris entre la partie polarisée et les points du nerf dérivés. Sous ce rapport l'analogie entre le nerf à myéline et le nerf sans myéline est complète.

» Pour ce qui concerne les *effets consécutifs* qui précèdent d'ordinaire la disposition de l'électrotonus après l'ouverture du courant polarisateur, je ne les ai observés dans un nerf sans myéline que dans sa partie anodique. Les courants anélectrotoniques changent de direction avant de disparaître, tandis que les courants catélectrotoniques disparaissent plus vite sans inversion préalable de leur sens. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur le temps de réaction suivant les races ou les conditions sociales*. Note de M. **Louis Lapicque**, présentée par M. Alfred Giard.

« Lors du voyage que j'ai fait sur le yacht *Sémiramis* (à M[me] Jules Lebaudy), en 1893, je m'étais proposé de déterminer le temps de réaction sur des races d'hommes diverses. J'avais emporté dans ce but le chronographe de d'Arsonval.

» Ces expériences exigent des conditions qui ne sont pas facilement réalisées en voyage. En fait, je n'ai pu prendre des temps de réaction sur des populations exotiques qu'aux îles Andaman.

» Les indigènes appartiennent à la race des Négritos, race qui est considérée comme une des plus anciennes du globe; les Andamanais en représentent le type pur et sont restés dans l'état de civilisation le plus primitif; ce sont des *sauvages* typiques.

» Depuis un demi-siècle, on a établi dans cet archipel un pénitencier pour l'empire des Indes; les naturels ont été soigneusement protégés par l'administration anglaise. Une petite tribu s'est trouvée enclavée dans le pénitencier, à Haddo, près de Port-Blair; elle a conservé ses mœurs, mais ne s'effarouche plus à l'approche du blanc; ces sauvages sont dans la situation de chevreuils familiers dans un parc. J'ai pu ainsi opérer sur eux dans de bonnes conditions.

» J'ai profité aussi du pénitencier et de la bienveillance des autorités anglaises pour examiner quelques Hindous. Je n'ai pas besoin d'insister sur la notion de race assez confuse que représente ce mot. Pour des raisons de commodité, et sans penser alors que cela pût avoir une importance, j'ai opéré sur des convicts qui étaient à l'hôpital pour des affections chirurgicales légères, entorse ou ulcères des jambes, par exemple.

» Enfin, pour avoir un terme de comparaison directe, éliminant à la fois l'influence du climat et la tare instrumentale, j'ai pris également le temps de divers Européens, fonctionnaires anglais et leurs femmes, qui voulurent bien se prêter à l'expérience.

» Voici les résultats numériques pour ces trois catégories de sujets; chaque chiffre représente en centièmes de seconde la moyenne d'un sujet ([1]).

	Andamanais.			
	Hommes.	Femmes.	Hindous.	Européens.
	s	s	s	s
	0,22	0,18	0,24	0,14
	0,15	0,22	0,19	0,15
	0,20	0,20	0,21	0,16
	0,14	0,18	0,23	0,15
	0,20	0,18	0,20	0,15
	0,27	0,22	0,25	0,14
	0,17	0,18	0,22	0,14
	0,19	0,20	»	0,14
	0,19	0,18	»	0,17
Moyenne.	0,19	0,19	0,22	0,15

» C'est-à-dire que les Négritos mettent à répondre, en moyenne, $\frac{4}{100}$ de seconde de plus que les Européens, et les Hindous, $\frac{3}{100}$ encore de plus.

» Ces écarts sont notables; les séries ne sont pas très nombreuses, mais l'examen détaillé des chiffres confirme la valeur des moyennes, car dans chaque série les écarts individuels sont faibles; seule, la série des hommes andamanais présente des chiffres individuels très divergents; mais la moyenne de cette série est contrôlée par la série des femmes de la même race, qui donne la même moyenne au millième près.

» On est ainsi porté à voir dans ces différences un caractère ethnique.

» Mais alors il est difficile de comprendre comment les Négritos peuvent se placer entre les Hindous et les Européens.

» La moyenne de 0,15 trouvée pour les Européens concorde avec les valeurs généralement observées dans les très nombreuses expériences qui ont été faites en Europe; mais tous les chiffres d'Européens se rapportent à des sujets des classes cultivées. J'ai voulu voir ce qu'est le temps de réaction dans d'autres classes sociales.

» 3 ouvrières parisiennes donnèrent les valeurs suivantes: 0,18, 0,16, 0,18. Moyenne, 0,17 fort.

([1]) Tous les chiffres de la présente Note se rapportent à la réaction simple, l'excitation consistant en une excitation tactile de la main gauche, réponse par la main droite.

J'ai pris sur tous ces sujets des temps de réaction avec choix; les résultats donnent lieu aux mêmes observations que la réaction simple.

» 5 étudiants, examinés comme expérience de contrôle, donnèrent : 0,15, 0,16, 0,13, 0,16, 0,15. Soit encore la moyenne de 0,15.

» Enfin je crus trouver un bon matériel d'études pour déterminer le temps de réaction du peuple de Paris, en allant faire des expériences dans les chauffoirs installés par la municipalité ; la clientèle de ces établissements se composait en effet pour la plus grande part d'ouvriers sans travail. 12 sujets, choisis comme exempts des causes d'erreur suivantes : maladie, inanition, fatigue, alcoolisme, et tous ouvriers en chômage, donnèrent les moyennes suivantes : 0,23, 0,21, 0,20, 0,18, 0,18, 0,19, 0,19, 0,13, 0,18, 0,18, 0,15. Soit comme moyenne générale, 0,18 fort.

» Ainsi, il y aurait un écart de $\frac{3}{100}$ entre la classe cultivée et les travailleurs manuels ; le peuple de Paris serait à ce point de vue très voisin des Négritos ; et plusieurs Parisiens observés dans les chauffoirs donnent un chiffre du même ordre que les convicts hindous de l'hôpital de Port-Blair.

» Sous l'empire de cette conception *a priori*, que la rapidité de réaction devait traduire la supériorité de l'organisation nerveuse (conception conforme, je pense, aux idées courantes), ces résultats me parurent inintelligibles, et j'abandonnai ces recherches.

» Aujourd'hui, à la suite d'études toutes différentes sur l'évolution du système nerveux, je suis arrivé à me rendre compte clairement que le temps de réaction ne peut pas être conditionné par un facteur proprement anthropologique, tel que le développement plus ou moins considérable de l'encéphale. Le perfectionnement de l'organe permet des processus de plus en plus complexes, qui exigent des temps de plus en plus longs pour s'accomplir ; mais il n'y a aucune raison pour que le temps des processus simples (tels que la réaction simple ou la réaction avec choix) en soit modifié. Un animal quelconque, une grenouille, si l'on veut, réagira aussi vite, peut-être plus vite qu'un homme, par exemple, à un bruit signalant une proie ou un ennemi. Ce qui fait varier le temps de réaction, c'est l'état fonctionnel, dynamique, du système nerveux, état variable, comme on sait, suivant l'ensemble des conditions biologiques.

» La question, telle que je me l'étais posée, à savoir l'influence de la race sur le temps de réaction, est donc illusoire.

» Néanmoins, l'expérience donne pour des groupes ethniques divers des valeurs différentes : ce qui s'explique très bien si l'on songe que les individus de chacun de ces groupes sont soumis à des conditions plus ou moins semblables. Et il ne reste rien de paradoxal dans les résultats que je viens d'exposer. »

PHYSIOLOGIE. — *Influence des lécithines de l'œuf sur les échanges nutritifs.* Note de MM. **A. Desgrez** et **A. Zaky**, présentée par M. Ch. Bouchard.

« Le rôle important du phosphore dans la cellule vivante, dans le tissu nerveux en particulier, assigne à cet élément une place prépondérante parmi les substances minérales de notre économie. Les recherches commencées en France par Gobley, poursuivies, en Allemagne surtout, par Miescher, Kossel et leurs élèves, nous ont fait connaître la localisation, la nature chimique, les réactions fondamentales des composés organiques du phosphore : lécithines, nucléoalbumines, etc. Ce qui nous est moins connu, bien que non moins important, c'est le rôle dévolu à ces substances dans l'organisme animal. Ce n'est pas que la recherche de l'action sur l'économie des mieux connues d'entre elles, les lécithines, n'ait déjà tenté quelques physiologistes. Danilewsky et Serono avaient affirmé leur influence favorable sur la croissance des plantes et des animaux, lorsque nous avons publié, l'année dernière, une première Note ([1]) relative aux modifications avantageuses que ces substances impriment aux échanges nutritifs. E. Wildiers ([2]), ayant répété, depuis lors, les expériences de Danilewsky, a été amené à en contester formellement les conclusions. Les critiques de ce chercheur atteignent indirectement nos propres résultats, de même que ceux, d'ailleurs confirmatifs des nôtres, publiés depuis par Gilbert et Fournier ([3]). Comme les recherches de Danilewsky ont été communiquées à l'Académie des Sciences ([4]), nous avons cru devoir présenter à la même Société les résultats des travaux que nous poursuivons depuis plus d'un an, sur cette question, au laboratoire de M. le professeur Bouchard.

» Nous avons utilisé la lécithine de l'œuf de poule, mélange des combinaisons oléique et stéarique de l'acide glycérophosphorique avec la choline. Préparée et purifiée par les procédés classiques, elle donnait à l'analyse :

	I.	II.		I.	II.
	pour 100	pour 100		pour 100	pour 100
Azote	1,93	1,79	Acide phosphorique	8,62	8,89

([1]) Desgrez et Zaky, *Bulletin de la Société de Biologie,* t. LII, p. 794.

([2]) Wildiers, *La Cellule,* t. XVII, 2e fascicule, p. 385.

([3]) Gilbert et Fournier, *Bulletin de la Société de Biologie,* t. LIII, p. 145.

([4]) Danilewsky, *Comptes rendus,* t. CXXI, p. 1167.

» Nos expériences ont porté sur les deux groupes d'animaux omnivores les plus communs, le cobaye et le chien.

» *Première expérience.* — Elle a porté sur trois lots de trois cobayes chacun. Animaux mâles, sensiblement de même poids. Les variations d'ordre individuel se trouvaient compensées par ce fait que les animaux étaient pesés par lot, l'analyse quotidienne portant sur les urines réunies d'un même lot. Comme alimentation, ces cobayes recevaient un mélange de pain, de son et de choux, suivant les proportions fixées par M. A. Gautier dans son travail sur les dérivés de la viande [1].

I. *Influence sur le poids des animaux.*

	Animaux témoins.	Voie sous-cutanée (0gr,062 de lécithine, tous les 2 jours, dans 2cc d'huile).	Voie stomacale (0gr,06 de lécithine en 2 pilules).
	gr	gr	gr
1er jour	1120	1100	1130
43e jour	1600	1770	1980
Différences	480	670	850

» L'accroissement du poids initial, en quarante-trois jours, a donc été de 43 pour 100 pour les témoins, de 60 pour 100 pour les injectés, enfin de 75 pour 100 pour les animaux recevant la lécithine par voie stomacale.

» II. *Influence sur la composition des urines.* — Nous donnons les moyennes de six jours consécutifs, pris en cours d'expérience.

Élimination par kilogramme d'animal.	Animaux témoins.	Voie sous-cutanée.	Voie stomacale.
	gr	gr	gr
Urée	0,87	1,12	0,97
Azote total	0,46	0,57	0,52
Acide phosphorique	0,059	0,051	0,034
Coefficient d'utilisation azotée	0,88	0,92	0,90

» *Deuxième expérience.* — Deux cobayes frères, nés le même jour, ont été mis en expérience le 2 janvier 1901. L'un servant de témoin, on injectait, tous les deux jours, à l'autre 2cc d'huile contenant 0gr,031 de lécithine par centimètre cube. L'urine de chacun de ces animaux étant insuffisante pour l'analyse, on s'est contenté de prendre leur poids journellement :

	Témoin.	Injecté.
	gr	gr
2 janvier	230	220
1er février	350	460
Différences	120	240

(1) A. Gautier, *Bull. de l'Acad. de Méd.*, t. XLIII, p. 259.

» En un mois, l'accroissement de poids a donc été de 52 pour 100 pour le témoin, de 109 pour 100 pour l'animal injecté. Bien que les injections n'aient pas été continuées au delà du 1er février, nous avons conservé ces deux animaux, afin de savoir si la substance injectée n'exercerait pas encore, sur la nutrition, une influence éloignée, favorable ou non. Le 15 juin 1901, le cobaye témoin pesait 675gr, le poids de l'animal injecté étant de 755gr : c'est donc encore une avance de 80gr au profit de ce dernier.

» *Troisième expérience.* — Trois chiens mâles, frères, nés le 19 décembre 1900, ont été mis en expérience le 14 février 1901, l'un servant de témoin; le deuxième recevant, tous les deux jours, 2cc d'huile lécithinée à 0gr,05 par centimètre cube; le troisième ingérant, aux mêmes intervalles, 0gr,10 de lécithine en deux pilules.

I. *Influence sur le poids des animaux.*

	Animal témoin.	Voie sous-cutanée.	Voie stomacale.
	gr	gr	gr
1er jour	2220	2170	2100
27e jour	3700	4220	4200
Différences	1480	2050	2100

» En vingt-sept jours, l'augmentation de poids a donc été de 66 pour 100 pour le témoin, de 94 pour 100 pour l'animal injecté, de 100 pour 100 pour celui qui ingérait la lécithine.

II. *Influence sur la composition des urines.*

Élimination moyenne par kilogramme d'animal.	Animal témoin.	Voie sous-cutanée.	Voie stomacale.
	gr	gr	gr
Urée	0,44	0,78	0,84
Azote total	0,28	0,41	0,43
Acide phosphorique	0,13	0,043	0,083
Coefficient d'utilisation azotée	0,73	0,86	0,90

» *Conclusions.* — Les lécithines de l'œuf de poule augmentent l'appétit des animaux qui les reçoivent par voie sous-cutanée ou par voie stomacale. Il en résulte, conformément aux recherches de Danilewsky, un accroissement rapide du poids de ces animaux. L'urée, l'azote urinaire total, le coefficient d'utilisation azotée se trouvent augmentés, d'une façon constante, par l'administration de ces substances. On observe simultanément une diminution de l'acide phosphorique éliminé par les urines. Nous continuons ces recherches. »

HYGIÈNE. — *Sur l'usage de la levure de bière pour déceler les communications des nappes d'eau entre elles.* Note de M. P. Miquel.

« Pour démontrer l'absence du pouvoir épurateur du sol à l'égard des eaux, j'emploie depuis dix-huit mois la levure de bière pressée, qu'il est aisé de se procurer dans un état de pureté satisfaisant. Elle peut aussi être utilisée pour établir la réalité des communications des eaux superficielles ou souterraines avec les eaux de source destinées à être captées.

» La levure délayée, sur les lieux de l'expérience, dans 10 à 20 fois son volume d'eau, est jetée sur les surfaces absorbantes, dans les cours d'eau, les puits, les gouffres qu'on suppose en communication directe avec les nappes d'eau souterraines alimentant telle ou telle source.

» Les prélèvements des eaux qu'on pense contaminées sont toujours précédés d'expériences témoins tendant à démontrer que le *Saccharomyces cerevisiæ* ne préexistait pas dans les échantillons qui vont être soumis à l'analyse; ils sont effectués toutes les trois ou quatre heures durant une période que, suivant les cas, on fait varier de quinze jours à un mois et même davantage.

» Pour retrouver la levure, on répartit, dans le plus bref délai possible, les eaux recueillies dans des matras de bouillon de peptone sucré et acidifié de façon que le liquide résultant de ce mélange contienne environ par litre 200^{gr} de saccharose, 1^{gr} d'acide tartrique et, à peu près, autant de bitartrate de potasse, puis ces matras sont exposés à l'étuve portée vers 25°.

» Quand la levure a pénétré dans l'eau recueillie, on voit se produire au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, au fond du matras, des taches ou colonies formées par le *Saccharomyces cerevisiæ;* bientôt une fermentation alcoolique énergique se déclare, avant que les bactéries, surtout celles des fermentations lactiques, qui sont le plus à redouter, aient pu envahir puissamment le milieu sucré.

» Par ce procédé nous avons pu établir la communication de certains cours d'eau, puits, bétoires, puisards ou gouffres avec des sources captées à plus de 10^{km} à 15^{km} du lieu d'expérimentation.

» La levure ne perd pas sensiblement de sa vitalité après de longs parcours souterrains, et l'on peut la rencontrer encore pleine de vie à l'extrémité d'aqueducs de plus de 100^{km} de longueur et après un séjour de plus de deux mois, soit dans l'intérieur du sol, soit dans ces aqueducs.

» Ordinairement, ces expériences se pratiquent en employant 10^{kg}, 20^{kg}, 40^{kg} de levure et davantage suivant les circonstances. »

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

M. B.

ERRATA.

(Séance du 3 juin 1901.)

Page 1312, ligne 7, *au lieu de* M. Paul Henström, *lisez* M. Paul Hellström.